

**INTEGRALTRANSFORMATIONSMETHODEN  
UND  
QUADRATURVERFAHREN  
FÜR  
MOLEKÜLINTEGRALE MIT  $B$ -FUNKTIONEN**

**DISSERTATION**  
ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES  
DER NATURWISSENSCHAFTEN (Dr. rer. nat.)  
DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT IV  
CHEMIE UND PHARMAZIE  
DER UNIVERSITÄT REGENSBURG

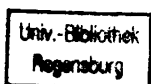
VORGELEGT VON

**HERBERT H. H. HOMEIER**  
AUS HANNOVER

1990

D 90 / 142

230/VE, 5075, H765



6487547

Promotionsgesuch eingereicht am: 18.4.1990

Die Arbeit wurde angeleitet von : Prof. Dr. E. O. Steinborn

Prüfungsausschuß:

Prof. Dr. J. Daub (Vorsitzender),

Prof. Dr. E. O. Steinborn (Erstgutachter u. Prüfer),

Prof. Dr. G. Gliemann (Zweitgutachter u. Prüfer),

Prof. Dr. U. Rößler (Prüfer).

Herrn Professor Dr. Otto STEINBORN gilt mein herzlicher Dank für die Themenstellung, für die großzügigen Arbeitsbedingungen am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Regensburg, für die fachliche Förderung in Seminaren und Gesprächen und für sein stetes Interesse am Fortschritt und den Ergebnissen dieser Arbeit.

Den Herren Dr. E. J. WENIGER und Dr. J. GROTENDORST danke ich für viele nützliche Diskussionen und die Überlassung verschiedener Computerprogramme.

Den Mitarbeitern des Rechenzentrums der Universität Regensburg danke ich für ihre Hilfe bei der Durchführung von numerischen Rechnungen und dem Satz dieser Arbeit.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Frau bedanken, ohne deren Geduld und Aufmunterung diese Arbeit nicht in der vorliegenden Form hätte entstehen können.

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Quantenchemische Näherungsverfahren	1
1.1.1. Grundlagen	1
1.1.2. Basissätze	3
1.2. Übersicht über die Arbeit und Abgrenzung des Themas	6
2. Zusammenstellung wichtiger Definitionen und Bezeichnungen	9
2.0. Abkürzungen für oft verwendete Literaturzitate	9
2.1. Definitionen von Mengensymbolen und Funktionenräumen	9
2.2. Definitionen spezieller Funktionen und Symbole	11
2.3. Differentialoperatoren	16
2.4. Integraltransformationen	17
2.5. Exponentialartige Basisfunktionen	17
2.6. Mehrzentrenintegrale mit $B$ -Funktionen	18
3. Allgemeine Eigenschaften von $B$ -Funktionen und Produkten von $B$ -Funktionen	21
3.1. Modifizierte Bessel-Funktionen	21
3.1.1. Definition und allgemeine Eigenschaften	21
3.1.2. Numerische Berechnung	22
3.2. Reduzierte Bessel-Funktionen	24
3.2.1. Einführung	24
3.2.2. Rekursionsformel und Berechnung	26
3.2.3. Verhalten für große und kleine Argumente	26
3.2.4. Differentiationseigenschaften	27
3.2.5. Monotonie und modifizierte Neumannreihen	29
3.2.6. Multiplikationstheoreme und erzeugende Funktion	29
3.2.7. Endliche Darstellungen anderer Funktionen	30
3.2.8. Integraldarstellungen	32
3.2.9. Fourier-Transformation	34
3.3. Produkte von reduzierten Bessel-Funktionen	35
3.3.1. Einzentrige Produkte zweier reduzierter Bessel-Funktionen	35
3.3.2. Andere einzentrige Produkte	37
3.3.3. Zweizentrige Produkte	40



3.4. <i>B</i> -Funktionen	42
3.4.1. Definition	42
3.4.2. Approximationseigenschaften	43
3.4.3. Rekursionsformel	46
3.4.4. Absorption von Potenzen und Kugelfunktionen	47
3.4.5. Multiplikationstheoreme	48
3.4.6. Differentiationseigenschaften	49
3.4.7. Integraldarstellungen	53
3.4.8. Fourier-Transformation und formale Darstellungen	54
3.4.9. Zusammenhang mit anderen exponentialartigen Funktionen	56
3.5. Produkte von <i>B</i> -Funktionen	60
3.5.1. Einzentrige Produkte zweier <i>B</i> -Funktionen	60
3.5.2. Zweizentrige Produkte zweier <i>B</i> -Funktionen	64
4. Integraltransformationmethoden zur Behandlung von Molekülintegralen mit <i>B</i> -Funktionen	68
4.1. Integraltransformationmethoden im allgemeinen	68
4.1.1. Einführung	68
4.1.2. Kriterien zur Bewertung der numerischen Komplexität	69
4.2. Laplace-Transformationmethode	70
4.2.1. Einführung	70
4.2.2. Ein-Elektron-Integrale	72
4.2.3. Zwei-Elektronen-Integrale	73
4.2.4. Bewertung der numerischen Komplexität	75
4.3. Bessel-Transformationmethode	76
4.3.1. Einführung	76
4.3.2. Ein-Elektron-Integrale	77
4.3.3. Zwei-Elektronen-Integrale	79
4.3.4. Bewertung der numerischen Komplexität	81
4.4. Fourier-Transformationmethode	83
4.4.1. Einführung	83
4.4.2. Ein-Elektron-Integrale	86
4.4.3. Zwei-Elektronen-Integrale	89
4.4.4. Bewertung der numerischen Komplexität	91
4.5. Ein parallelisierbarer Algorithmus zur Berechnung von Molekülintegralen	93
4.5.1. Einführung	93
4.5.2. Impulsraumvariante des Algorithmus	95
4.5.3. Ortsraumvariante des Algorithmus	100
4.5.4. Bewertung der numerischen Komplexität	101

5. Numerische Quadraturverfahren bei Molekülintegralen mit $B$ -Funktionen	106
5.1. Verfahren auf der Grundlage von Möbius-Transformationen	106
5.1.1. Einführung und Problemstellung	106
5.1.2. Möbius-Transformationen und Quadraturregeln	113
5.1.3. Regeln zur Wahl des Parameters	116
5.1.4. Numerische Resultate	122
5.2. Verfahren auf der Grundlage von Laguerre-Regeln	129
5.2.1. Einführung und Problemstellung	129
5.2.2. Beschreibung der Verfahren	131
5.2.3. Verbindung mit Möbius-Regeln	137
6. Ein-Elektron-Integrale bei $B$ -Funktionen: Fourier-Transformierte von Produkten zweier $B$ -Funktionen, Überlappungsintegrale und verwandte Integrale	141
6.1. Fourier-Transformierte des Produkts zweier $B$ -Funktionen: Analytische Darstellungen	141
6.1.1. Definition und allgemeine Eigenschaften	141
6.1.2. Die Integraldarstellung von Trivedi und Steinborn	142
6.1.3. Reihendarstellung	145
6.1.4. Eine neue Integraldarstellung	146
6.1.5. Darstellungen für den einzentrigen Fall	147
6.2. Überlappungsintegrale: Analytische Darstellungen	151
6.2.1. Definition und allgemeine Eigenschaften	151
6.2.2. Darstellungen für den einzentrigen Fall	152
6.2.3. Darstellungen für den zweizentrigen Fall	154
6.3. Verwandte Integrale: Analytische Darstellungen	160
6.3.1. Matrixelemente der kinetischen Energie	160
6.3.2. Sphärische Momente von Produkten zweier $B$ -Funktionen	160
6.4. Überlappungsintegrale: Numerische Methoden und Ergebnisse	163
6.4.1. Numerische Methoden	163
6.4.2. Numerische Ergebnisse	168
6.5. Fourier-Transformierte eines Produkts zweier $B$ -Funktionen: Numerische Methoden und Ergebnisse	179
6.5.1. Numerische Methoden	179
6.5.2. Numerische Ergebnisse	187

7. Ein-Elektron-Integrale mit $B$ -Funktionen: Kernanziehungsintegrale	195
7.1. Analytische Darstellungen	195
7.1.1. Einzentrige Kernanziehungsintegrale	195
7.1.2. Zweizentrige Kernanziehungsintegrale	197
7.1.3. Dreizentrige Kernanziehungsintegrale	202
7.2. Numerische Methoden und Ergebnisse	216
7.2.1. Numerische Methoden	216
7.2.2. Numerische Ergebnisse	218
8. Zwei-Elektronen-Integrale mit $B$ -Funktionen	227
8.1. Analytische Darstellungen	227
8.1.1. Coulomb-Integrale	227
8.1.2. Allgemeine Zwei-Elektronen-Integrale	233
8.2. Numerische Methoden und Ergebnisse	242
8.2.1. Numerische Methoden	242
8.2.2. Numerische Ergebnisse	244
9. Zusammenfassung	256
Anhang A. Einige Details über reduzierte Bessel-Funktionen	263
A.1. Ein Satz über die Ableitungen reduzierter Bessel-Funktionen	263
A.2. Einige Eigenschaften von $\kappa$ -Funktionen	264
Anhang B. Einige Größen mit Bezug zur Kugeldrehgruppe	268
B.1. Kugelflächenfunktionen	268
B.2. Gaunt-Koeffizienten	271
B.3. Kugelfunktionen	276
B.4. Der sphärische Tensorgradient	277
Anhang C. Programmtechnische Details	281
C.1. Fakultäten	281
C.2. Pochhammer-Symbole	281
C.3. Doppelfakultäten	282
C.4. Binomialkoeffizienten	282
C.5. Reduzierte Bessel-Funktionen	283
C.6. Sphärische Bessel-Funktionen	283
C.7. Numerische Hilfsprogramme	285
C.8. Sonstige Hilfsprogramme	285

Anhang D. Zweizentrige Produkte zweier $B$ -Funktionen:	
Rekursionen	286
Anhang E. Umrechnung von Laguerre-Regeln	290
Anhang F. Zur Implementierung der Regel $W''$	291
Anhang G. Eigenschaften der Sigma-Funktionen	293
G.1. Definition und allgemeine Eigenschaften	293
G.2. Rekursionsformeln	294
G.3. Integraldarstellungen und Zusammenhang mit anderen speziellen Funktionen	295
G.4. Reihenentwicklungen	299
G.5. Asymptotische Entwicklung	301
Literaturverzeichnis	302

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 5.1.I Asymptotische Formen der Gewichtsfunktion (5.1-2)	107
Tabelle 5.1.II Asymptotische Positionen der Singularitäten der Gewichtsfunktion (5.1-2)	108
Tabelle 5.1.III Einige Gauß-Regeln	109
Tabelle 5.1.IV Test der Exaktheit von Möbius-Legendre-Regeln	122
Tabelle 5.1.V Vergleich von Möbius-Legendre-Regeln mit Gauß-Regeln	123
Tabelle 5.1.VI Vergleich von Möbius-Legendre-Regeln mit Gauß-Regeln	124
Tabelle 5.1.VII Vergleich von Möbius-Legendre-Regeln für verschiedene Parameter	125
Tabelle 5.1.VIII Vergleich von Möbius-Legendre-Regeln für verschiedene Parameter	126
Tabelle 5.1.IX Vergleich von Möbius-Legendre-Regeln mit Gauß-Regeln für verschiedene Funktionen	127
Tabelle 5.2.I Quadraturverfahren auf der Grundlage von Laguerre- und Möbius-Regeln	138
Tabelle 6.4.I Möbiustransformation und Singularitätenstruktur	167
Tabelle 6.4.II Vergleich von Berechnungsverfahren für Überlappungsintegrale mit verschiedenen Exponentialparametern der $B$ -Funktionen	169

Tabelle 6.4.III Vergleich von Berechnungsverfahren für Überlappungsintegrale mit verschiedenen Exponentialparametern der $B$ -Funktionen . . . . .	170
Tabelle 6.4.IV Vergleich von Berechnungsverfahren für Überlappungsintegrale mit verschiedenen Exponentialparametern der $B$ -Funktionen . . . . .	172
Tabelle 6.4.V Vergleich von Berechnungsverfahren für Überlappungsintegrale mit verschiedenen Exponentialparametern der $B$ -Funktionen . . . . .	173
Tabelle 6.4.VI Vergleich von Berechnungsverfahren für Überlappungsintegrale mit verschiedenen Exponentialparametern der $B$ -Funktionen . . . . .	174
Tabelle 6.4.VII Vergleich von Berechnungsverfahren für Überlappungsintegrale mit verschiedenen Exponentialparametern der $B$ -Funktionen . . . . .	175
Tabelle 6.4.VIII Vergleich von Berechnungsverfahren für Überlappungsintegrale mit verschiedenen Exponentialparametern der $B$ -Funktionen . . . . .	176
Tabelle 6.4.IX Vergleich von Berechnungsverfahren für Überlappungsintegrale mit verschiedenen Exponentialparametern der $B$ -Funktionen . . . . .	177
Tabelle 6.5.I Möbius-Legendre-Quadratur für gleiche Exponentialparameter: Regel $W'$ (Skaliert) . . . . .	189
Tabelle 6.5.II Möbius-Legendre-Quadratur für gleiche Exponentialparameter: Regel $W''$ . . . . .	190
Tabelle 6.5.III Möbius-Legendre-Quadratur für gleiche Exponentialparameter: Regel $S$ . . . . .	191
Tabelle 6.5.IV Möbius-Legendre-Quadratur für verschiedene Exponentialparameter: Regel $W'$ (Skaliert) . . . . .	192
Tabelle 6.5.V Möbius-Legendre-Quadratur für verschiedene Exponentialparameter: Regel $W''$ . . . . .	193
Tabelle 6.5.VI Möbius-Legendre-Quadratur für verschiedene Exponentialparameter: Regel $S$ . . . . .	194
Tabelle 7.2.I Vergleich von Quadraturverfahren für Kernanziehungsintegrale . . . . .	219
Tabelle 7.2.II Vergleich von Quadraturverfahren für Kernanziehungsintegrale . . . . .	220
Tabelle 7.2.III Vergleich von Quadraturverfahren für Kernanziehungsintegrale . . . . .	221
Tabelle 7.2.IV Vergleich von Quadraturverfahren für Kernanziehungsintegrale . . . . .	222
Tabelle 7.2.V Vergleich von Quadraturverfahren für Kernanziehungsintegrale . . . . .	223
Tabelle 8.2.I Zwei-Elektronen-Integrale als Funktion der Abstände der Zentren . . . . .	245

Tabelle 8.2.II Zwei-Elektronen-Integrale als Funktion der Abstände der Zentren . . . . .	246
Tabelle 8.2.III Zwei-Elektronen-Integrale als Funktion der Abstände der Zentren . . . . .	247
Tabelle 8.2.IV Zwei-Elektronen-Integrale als Funktion der Abstände der Zentren . . . . .	248
Tabelle 8.2.V Zwei-Elektronen-Integrale als Funktion der Abstände der Zentren . . . . .	249
Tabelle 8.2.VI Zwei-Elektronen-Integrale als Funktion der Abstände der Zentren . . . . .	250
Tabelle 8.2.VII Zwei-Elektronen-Integrale als Funktion der Abstände der Zentren . . . . .	251
Tabelle 8.2.VIII Zwei-Elektronen-Integrale als Funktion der Abstände der Zentren . . . . .	252
Tabelle 8.2.IX Test für CLL-Verfahren . . . . .	253
Tabelle 8.2.X Test für modifiziertes LRM-Verfahren . . . . .	251

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 5.1.1 Auswirkungen von Möbius-Transformationen auf Quadraturgitter . . . . .	117
Abbildung 5.1.2 Auswirkungen von Möbius-Transformationen auf Spitzen am Rand . . . . .	119
Abbildung 5.1.3 Auswirkungen von Möbius-Transformationen auf Spitzen nahe am Rand . . . . .	120

# 1. Einleitung

## 1.1. Quantenchemische Näherungsverfahren

### 1.1.1. Grundlagen

Quantenchemische Rechnungen an Molekülen basieren normalerweise auf dem Hamilton-Operator in Born-Oppenheimer-Näherung (Born und Oppenheimer 1927)

$$\hat{H}_{BO} = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{\alpha=1}^k \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \sum_{j=1}^{i-1} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] + \sum_{\alpha=1}^k \sum_{\beta=1}^{\alpha-1} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \quad (1.1-1)$$

Dieser beschreibt in nicht-relativistischer Näherung die Energie von  $n$  Elektronen im Feld von  $k$  als statisch angesehenen Kernen. Die Koordinaten der Elektronen sind dabei die Vektoren  $\mathbf{r}_j$ , während  $\mathbf{R}_{\alpha}$  und  $Z_{\alpha}$  die Positionen und Ladungen der Kerne bezeichnen ( $1 \leq j \leq n$ ,  $1 \leq \alpha \leq k$ ). Es werden atomare Einheiten (a.u.) verwendet.

Für die Wellenfunktion der Elektronen geht man im Rahmen des Hartree-Fock-Verfahrens (Hartree 1928; Fock 1930) aus von einer Determinante (Slater 1929) von Ein-Teilchen-Wellenfunktionen. Dadurch wird das Pauli-Prinzip automatisch erfüllt. Die Ein-Teilchen-Wellenfunktionen werden dann mittels des SCF-Verfahrens („Self Consistent Field“) bestimmt. Das SCF-Verfahren basiert auf dem Variationsprinzip und der Idee, die Wechselwirkung der Elektronen aufgrund des Coulomb-Potentiales  $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^{-1}$  möglichst gut durch ein effektives Ein-Teilchen-Potential bzw. ein gemitteltes Feld zu beschreiben.

Für Moleküle mit  $n$  Elektronen verwendet man im SCF-Verfahren eine  $n \times n$ -Slater-Determinante (Weissbluth 1978, S. 215, Gl. (8.4-13))

$$\Psi(1, \dots, n) = (n!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \dots & \psi_n(1) \\ \psi_1(2) & \dots & \psi_n(2) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(n) & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (1.1-2)$$

mit Ein-Teilchen-Funktionen oder Spinorbitalen (Parr 1969)

$$\psi_i(j) = \varphi_i(\mathbf{r}_j) \sigma_i(j), \quad \sigma_i = \alpha \text{ oder } \beta, \quad i, j = 1, \dots, n. \quad (1.1-3)$$

Jedes Spinorbital ist also Produkt aus einer Ortsfunktion  $\varphi_i : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}$  und einer Spinfunktion  $\sigma_i$ . Die Spinfunktionen  $\alpha$  und  $\beta$  stehen für Spin aufwärts bzw. Spin abwärts. Die Ortsanteile  $\varphi_i$  kann man mit dem SCF-Verfahren bestimmen.

Jedes Molekülorbital (MO)  $\varphi_i$  wird dazu im Rahmen der LCAO-Näherung („Linear Combination of Atomic Orbitals“) dargestellt als eine Linearkombination

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N c_{ij} \chi_j(\mathbf{r}) \quad (1.1-4)$$

von  $N$  Basisfunktionen  $\chi_j(\mathbf{r})$ . Diese Basisfunktionen heißen aus historischen Gründen auch Atomorbitale (AO's, „Atomic Orbitals“) und sind meist –wenn auch nicht notwendigerweise– an den einzelnen Atomkernen des Moleküls zentriert. Üblicherweise kann man also zu jedem Atomorbital  $\chi_j(\mathbf{r})$  einen Atomkern mit Zentrum an der Position  $\mathbf{R}_{\alpha(j)}$  und eine Funktion  $u_j(\mathbf{r})$  mit dem Drehverhalten eines sphärischen Tensors (Biedenharn und Louck 1981) angeben, so daß  $\chi_j(\mathbf{r}) = u_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha(j)})$  gilt.

Verwendet man nun das SCF-Verfahren zur Bestimmung der Koeffizienten  $c_{ij}$ , so wird man auf ein System gekoppelter, nichtlinearer Gleichungen (Roothaan 1951) für diese Koeffizienten geführt. Diese sind in der Quantenchemie als Roothaan'sche Gleichungen bekannt. Die Roothaan'schen Gleichungen können iterativ gelöst werden (Weissbluth 1978, S. 561-565), falls man die folgenden Typen von Molekülintegralen der Basisfunktionen berechnen kann:

a) Überlappungsintegrale

$$\int [\chi_j(\mathbf{r})]^* \chi_\ell(\mathbf{r}) d^3r. \quad (1.1-5)$$

b) Matrixelemente der kinetischen Energie

$$-\frac{1}{2} \int [\chi_j(\mathbf{r})]^* \Delta \chi_\ell(\mathbf{r}) d^3r. \quad (1.1-6)$$

c) Kernanziehungsintegrale

$$\int [\chi_j(\mathbf{r})]^* \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} \chi_\ell(\mathbf{r}) d^3r. \quad (1.1-7)$$

d) Zwei-Elektronen-Integrale

$$\iint [\chi_i(\mathbf{x})]^* \chi_j(\mathbf{x}) \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} [\chi_\ell(\mathbf{y})]^* \chi_m(\mathbf{y}) d^3x d^3y. \quad (1.1-8)$$

Die Ein-Elektron-Integrale können –im Falle der Kernanziehungsintegrale– bis zu drei, die Zwei-Elektronen-Integrale bis zu vier Zentren aufweisen.



Die Berechnung dieser Molekülintegrale kann sehr schwierig sein. Hinzu kommt, daß man eine große Zahl dieser Molekülintegrale berechnen muß. Bei  $N$  Basisfunktionen pro MO muß man  $N(N+1)/2$  Ein-Elektron- und  $(N^4 + 2N^3 + 3N^2 + 2N)/8$  Zwei-Elektronen-Integrale berechnen (z. B. Čársky und Urban 1980, S. 9).

Verwendet man die exakten Werte aller Molekülintegrale, die im Rahmen eines LCAO-MO-SCF-Verfahrens bei Verwendung des Hamilton-Operators in Born-Oppenheimer-Näherung vorkommen, so spricht man von einem „*ab initio*-Verfahren“ (Čársky und Urban 1980, S. 1). Auch die Vernachlässigung von Molekülintegralen unterhalb einer gegebenen Genauigkeitsschranke ist bei *ab initio*-Verfahren gestattet.

Bei den sogenannten „semiempirischen“ Verfahren werden dagegen kompliziertere Molekülintegraltypen komplett vernachlässigt oder durch einfache Näherungsausdrücke approximiert, die auch experimentellen Daten angepaßt sein können (Scholz und Köhler 1981).

Die besten im Rahmen von Hartree-Fock-SCF-Rechnungen erhaltenen Näherungen bezeichnet man als „Hartree-Fock-Limit“ (Čársky und Urban 1980, S. 8). Dieser beinhaltet schon vom Ansatz mit nur einer Slater-Determinante her einen Fehler. Will man diesen Fehler korrigieren, also die sogenannte „Korrelationsenergie“ berechnen, so muß man über das Hartree-Fock-Verfahren hinausgehende und häufig auf den Hartree-Fock-Ergebnissen aufbauende Verfahren verwenden. Hierzu gehören z. B. das CI-Verfahren („Configuration Interaction“), Coupled-Cluster-Verfahren oder Störungstheorie. Hier ist zu bemerken, daß diese Verfahren bei größeren Basissätzen sehr aufwendig werden, ja sogar nicht mehr durchführbar sind (Hurley 1976). Es besteht also ein Interesse daran, Basisfunktionen zu verwenden, die die exakten Wellenfunktionen möglichst gut schon mit wenigen Funktionen approximieren können.

### 1.1.2. Basissätze

Die wahren Wellenfunktionen erfüllen die Cusp-Bedingung (Kato 1957) an jedem Atomkern des Moleküls. Die Approximation im Rahmen des LCAO-Ansatzes bietet die Möglichkeit, diese Cusp-Bedingung auch für die genäherten MO's zu erfüllen. Voraussetzung ist, daß man Basisfunktionen bzw. AO's verwendet, die einen Cusp, also im wesentlichen eine unstetige Ableitung an der Position des Kerns, besitzen. Die Erfüllung der Cusp-Bedingung an jedem Kern hat entscheidenden Einfluß auf die Frage, wie schnell die Näherungen für Wellenfunktion, Energie und sonstige molekulare Eigenschaften konvergieren (Schwartz 1963; Klahn und Morgan 1984; Hill 1985; Kutzelnigg 1988; Morgan 1989). Außerdem ist bekannt, daß die wahren atomaren und molekularen Wellenfunktionen exponentiell für große Abstände verschwinden (Ahlrichs *et al.* 1981; Agmon 1982). Die Möglichkeit, diese Eigenschaft durch

entsprechende Wahl der Basisfunktionen zu approximieren, ist für die Konvergenzgeschwindigkeit der Näherungen für die Energie aber nicht so wichtig (Klopper und Kutzelnigg 1986) wie für die Beschreibung anderer molekularer Größen (Morgan 1989).

Die Berechnung auch mehrzentriger Molekülintegrale mit Gauß-Funktionen ist besonders einfach. Dies beruht auf der Tatsache, daß auch das zweizentrig Produkt zweier 1s-Gauß-Funktionen selbst wieder eine 1s-Gauß-Funktion ist (Shavitt 1963, S. 3, Gln. (5)-(8)). Weil die Molekülintegrale mit Gauß-Funktionen so leicht berechnet werden können, verwendet man derzeit in *ab initio*-Rechnungen an Molekülen fast ausschließlich diese Funktionen. Es werden verschiedene Formen von Gauß-Funktionen verwendet (Saunders 1983). Es handelt sich dabei um 1s-Gauß-Funktionen („Gaussian lobe functions“)

$$e^{-\alpha r^2}, \quad (1.1-9)$$

kartesische Gauß-Funktionen

$$x^a y^b z^c e^{-\alpha r^2} \quad (1.1-10)$$

und sphärische Gauß-Funktionen

$$r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_\ell^m(\vartheta, \varphi), \quad (1.1-11)$$

die Kugelflächenfunktionen  $Y_\ell^m(\vartheta, \varphi)$  enthalten. Bei den sphärischen Gauß-Funktionen sind die Molekülintegrale allerdings nur dann einfach, wenn  $n - \ell$  ungerade ist. Dieser Fall entspricht auch den kartesischen Gauß-Funktionen. Einen Cusp können sphärische Gauß-Funktionen darstellen, wenn  $n - \ell$  gerade ist. Dies bewirkt, daß Basissätze, die sphärische 2s-Gauß-Funktionen enthalten, Basissätzen überlegen sind, die nur sphärische Gauß-Funktionen mit ungeraden Werten von  $n - \ell$  enthalten (Klopper und Kutzelnigg 1986). Ob sich die sphärischen Gauß-Funktionen für gerade Werte von  $n - \ell$  durchsetzen können, hängt in entscheidender Weise davon ab, ob man vielzentrige Molekülintegrale effizient auswerten kann, die diese Funktionen enthalten. Dies scheint derzeit aber noch nicht gelungen zu sein.

Verwendet man als Basisfunktionen (ETO's, „Exponential-Type Orbitals“) der Struktur

$$e^{-\alpha r} P_{n,\ell}(\alpha, r) \mathcal{Y}_\ell^m(\alpha r), \quad (1.1-12)$$

so kann man die Cusp-Bedingung erfüllen. Hier ist  $P_{n,\ell}(\alpha, r)$  ein Polynom in  $r = |\mathbf{r}|$  und  $\mathcal{Y}_\ell^m(\mathbf{r})$  eine reguläre Kugelfunktion. Bei Verwendung von exponentialartigen Funktionen hat man den zusätzlichen Vorteil, auch den exponentiellen Abfall der Wellenfunktion korrekt wiedergeben zu können. Dies erklärt, warum man in *ab initio*-Rechnungen an Atomen

und vielen semiempirischen Rechnungen an Molekülen fast ausschließlich exponentialartige Funktionen verwendet.

Dem steht als Nachteil gegenüber, daß insbesondere die drei- und vierzentrigen Molekülintegrale mit exponentialartigen Funktionen schwierig zu berechnen sind. Dies hat bisher den Einsatz exponentialartiger Basisfunktionen in molekularen *ab initio*-Rechnungen weitgehend verhindert.

Die bisher wichtigsten exponentialartigen Funktionen sind die bekannten Slater-Funktionen (Slater 1930)

$$\chi_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) = (\alpha r)^{n-1} e^{-\alpha r} Y_\ell^m(\vartheta, \varphi), \quad (1.1-13)$$

hier in unnormierter Form gegeben. Die Berechnung von Molekülintegralen mit Slater-Funktionen wird ausführlich in einer ganzen Reihe von Arbeiten dargestellt (Harris und Michels 1967; Huzinaga 1967; Browne 1971; Saunders 1975; Steinborn 1983; Steinborn 1989). Wichtige Informationen zu diesem Thema sind auch den Proceedings der International Conference of Multicenter ETO Molecular Integrals in Tallahassee, Florida, 1982 zu entnehmen (Weatherford und Jones 1982).

Durch Vergleich der Definitionen (1.1-12) und (1.1-13) erhält, daß Slater-Funktionen die einfachsten exponentialartigen Basisfunktionen im Ortsraum sind. Allerdings muß man berücksichtigen, daß Slater-Funktionen ein übervollständiges und damit linear abhängiges System von Funktionen darstellen (Klahn und Bingel 1977b) und folglich zu numerischen Instabilitäten Anlaß geben können. Um das zu vermeiden, kann man vollständige, orthonormierte Systeme im Hilbert-Raum  $L_2(\mathbb{R}^3)$  oder im Sobolew-Raum  $W_2^{(1)}(\mathbb{R}^3)$  verwenden, die auf Laguerre-Polynomen beruhen (Shull und Löwdin 1955; Rotenberg 1970; Filter und Steinborn 1980).

Im Impulsraum aber sind andere exponentialartige Funktionen viel einfacher als Slater-Funktionen. Es handelt sich dabei um die sogenannten *B*-Funktionen (Filter und Steinborn 1978b, S. 2, Gl. (2.14))

$$B_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) = \left[ 2^{n+\ell} (n+\ell)! \right]^{-1} \hat{k}_{n-1/2}(\alpha r) \mathcal{Y}_\ell^m(\alpha \mathbf{r}). \quad (1.1-14)$$

Der Radialteil einer *B*-Funktion ist eine reduzierte Bessel-Funktion (Steinborn und Filter 1975c, S. 275, Gl. (3.1))

$$\hat{k}_\nu(z) = \left( \frac{2}{\pi} \right)^{1/2} z^\nu K_\nu(z). \quad (1.1-15)$$

Hier ist  $K_\nu(z)$  eine modifizierte Bessel-Funktion der zweiten Art. Für halbzahlige Indizes sind reduzierte Bessel-Funktionen einfach ein Produkt einer Exponentialfunktion mit einem

bestimmten Polynom (Filter und Steinborn 1975c, S. 275, Gl. (3.2))

$$\hat{k}_{n-1/2}(z) = e^{-z} \sum_{j=1}^n \frac{(2n-j-1)!}{(j-1)!(2n-2j)!} z^{j-1}. \quad (1.1-16)$$

Man sieht, daß man  $B$ -Funktionen als endliche Linearkombination von Slater-Funktionen darstellen kann. Wie wir später noch sehen werden, kann man ebenso Slater-Funktionen als endliche Linearkombination von  $B$ -Funktionen ausdrücken. Die Beziehung zwischen den beiden Funktionensystemen kann also einfach als Wechsel der Basis im Raum der exponentialartigen Funktionen (1.1-12) interpretiert werden.

Hauptvorteil der  $B$ -Funktionen ist deren einfache Form im Impulsraum. Die Fourier-Transformierte einer  $B$ -Funktion ist durch die extrem einfache Beziehung (Weniger und Steinborn 1983a, Gl. (3.7), S. 6123)

$$(2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} B_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) d^3r = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\alpha^{2n+\ell-1}}{[\alpha^2 + p^2]^{n+\ell+1}} \mathcal{Y}_{\ell}^m(-i\mathbf{p}) \quad (1.1-17)$$

gegeben. Dieses elementare Verhalten unter Fourier-Transformation ist einer der Gründe, weshalb es eine große Zahl teilweise sehr einfacher Darstellungen von Molekülintegralen mit  $B$ -Funktionen gibt (Weniger *et al.* 1986b), für deren Auswertungen es eine Reihe von effizienten Algorithmen gibt (Antolović und Delhalle 1980; Weniger und Steinborn 1983b; Bhattacharya und Dhabal 1986; Grotendorst *et al.* 1986; Weniger und Steinborn 1988). Ebenso kann man unter Verwendung der einfachen Fourier-Transformierten von  $B$ -Funktionen mehrdimensionale Integraldarstellungen für die komplizierteren Typen von Molekülintegralen mit diesem Basissatz herleiten, die auch schon numerisch untersucht wurden (Grotendorst und Steinborn 1988; Homeier und Steinborn 1990b; Steinborn und Homeier 1990) Testrechnungen (Steinborn und Weniger 1977, 1978) zeigen, daß  $B$ -Funktionen als Basissatz ebensogut geeignet sein sollten wie Slater-Funktionen.

## 1.2. Übersicht über die Arbeit und Abgrenzung des Themas

Im Rahmen dieser Arbeit wird dargestellt, wie man Molekülintegrale mit  $B$ -Funktionen berechnen kann. Dazu werden analytische und numerische Verfahren kombiniert. Wesentliche Hilfsmittel sind dabei Integraltransformationmethoden zur Herleitung von endlichen Darstellungen und Integraldarstellungen einerseits, andererseits neuentwickelte Quadraturverfahren für die numerische Auswertung der Integraldarstellungen.

Bei den Integraltransformationmethoden handelt es sich um die wohlbekannte, auf Arbeiten von Prosser und Planchard (1962) und Geller (1962) zurückgehende Fourier-Transforma-

tionsmethode<sup>1</sup> sowie um die neu eingeführte Bessel-Transformationsmethode<sup>1</sup>, die allerdings mit der sogenannten „Gaussian-transform method“<sup>2</sup> (Shavitt und Karplus 1965) verwandt ist.

Sowohl die Fourier-Transformationsmethode als auch die Bessel-Transformationsmethode erlauben es, die als schwierig einzustufenden, mehrzentrigen Molekülintegrale mit exponentialartigen Basisfunktionen auf Integrale von einem einfacheren Typ mit weniger Zentren zurückzuführen.

Wichtiger Baustein der im Rahmen von LCAO-MO-SCF-Rechnungen auftretenden Molekülintegrale ist ein Produkt aus zwei Basisfunktionen, das einer (Ladungs-)Dichte entspricht. Im Rahmen der Fourier-Transformationsmethode kann man für Dichten zweier  $B$ -Funktionen eine eindimensionale Integraldarstellung (Bonham *et al.* 1964; Trivedi und Steinborn 1983) für die Fourier-Transformierte solcher Dichten angeben. Mit Hilfe der Bessel-Transformationsmethode ist es möglich, eine ebenfalls eindimensionale Integraldarstellung für das Produkt zweier  $B$ -Funktionen im Ortsraum herzuleiten. Die Integranden beider Integraldarstellungen sind einzentrige Funktionen.

Die eingehende Analyse der Integranden der im Rahmen der Fourier-Transformationsmethode gewonnenen Integraldarstellungen zeigt, daß sie unter bestimmten Bedingungen scharfe Spitzen aufweisen. Diese erschweren die numerische Quadratur. Zur Lösung dieses Problems kann man Quadraturverfahren (Homeier und Steinborn 1990a) verwenden, die auf Möbius-Transformationen (vgl. z. B. Peschl 1967) beruhen. Die mit der Bessel-Transformationsmethode hergeleiteten Darstellungen sind numerisch noch nicht untersucht worden. Aufgrund der Form der Integranden ist aber zu erwarten, daß die Quadraturverfahren, die in dieser Arbeit besprochen werden, auch für diese Integraldarstellungen eingesetzt werden können.

Die ersten Abschnitte dieser Arbeit sind der Beschreibung der Eigenschaften von  $B$ -Funktionen und Dichten zweier  $B$ -Funktionen, der Integraltransformationsmethoden sowie der Quadraturverfahren gewidmet. In den weiteren Abschnitten werden diese Methoden und Verfahren auf die einzelnen Typen von Molekülintegralen angewandt, die bei Verwendung eines Basissatzes aus  $B$ -Funktionen in LCAO-MO-SCF-Rechnungen auftreten. Es wird sich zeigen, daß man unter Verwendung der Integraltransformationsmethoden eine ganze Reihe neuer Darstellungen für Molekülintegrale herleiten kann. Außerdem werden numerische Testresultate präsentiert, die zeigen, daß die neuen Quadraturverfahren auch im früher

<sup>1</sup> Es handelt sich jeweils um Integraltransformationsmethoden zur Behandlung von Molekülintegralen, wenn in dieser Arbeit von Transformationsmethoden die Rede ist.

<sup>2</sup> Die Verwendung der deutschen Bezeichnung „Gauß-Transformationsmethode“ wird aus später zu besprechenden Gründen bewußt vermieden.

problematischen Fall stark asymmetrischer Ladungsverteilungen die verlässliche Berechnung der Molekülintegrale mit  $B$ -Funktionen erlauben.

Nicht näher eingegangen wird auf Verfahren zur Berechnung von Molekülintegralen, die auf Additionstheoremen der Basisfunktionen und den daraus resultierenden, mehrfach unendlichen Reihen beruhen. Eine neuere Arbeit zu diesem Thema ist Weniger und Steinborn 1989a. Ältere Arbeiten sind z. B. Smeyers 1966, Steinborn und Filter 1975a, 1975b, 1975c, 1979, 1980, Filter und Steinborn 1980, Trivedi und Steinborn 1982, Steinborn 1982, 1983, Talman 1984 und Fernández Rico und Lopez 1986. In diesen Arbeiten sind weitere Literaturangaben zu finden. Eine umfassende Darstellung dieser Methoden wäre wünschenswert. Auch die mit Additionstheoremen eng zusammenhängenden sogenannten „single-center expansions“ (Hurley 1976) werden nicht behandelt. Eine Arbeit jüngeren Datums in diesem Zusammenhang ist Kranz und Steinborn 1982.

Ebensowenig kann auf Methoden eingegangen werden, die auf der Verwendung elliptischer Koordinaten und der Neumann-Entwicklung für die Berechnung der Molekülintegrale basieren. Wichtige Arbeiten in diesem Zusammenhang sind z. B. Steinborn und Ruedenberg 1972, Steinborn 1974 und Junker 1980, 1981.

## 2. Zusammenstellung wichtiger Definitionen und Bezeichnungen

### 2.0. Abkürzungen für oft verwendete Literaturzitate

Für einige häufig verwendete mathematische Formelsammlungen und Monographien werden beim Zitieren die folgenden Abkürzungen verwendet:

- MOS: MAGNUS, W., OBERHETTINGER, F., SONI, R. P., *Formulas and Theorems for the Special Functions of Mathematical Physics*, Springer Verlag, New York, 1966.
- GR: GRADSHTEYN, I. S., RYSHIK, I. M., *Table of Integrals, Series and Products*, Academic Press, New York, 1980.
- AS: ABRAMOWITZ, M., STEGUN, I. S., *Handbook of Mathematical Functions*, Dover, New York, 1970.
- DR: DAVIS, P. J., RABINOWITZ, P., *Methods of Numerical Integration*, Academic Press, Orlando, 1984.
- EH1: ERDÉLYI, A., MAGNUS, W., OBERHETTINGER, F., TRICOMI, F. G., *Higher Transcendental Functions*, Vol. I, McGraw-Hill, New York, 1953.
- EH2: ERDÉLYI, A., MAGNUS, W., OBERHETTINGER, F., TRICOMI, F. G., *Higher Transcendental Functions*, Vol. II, McGraw-Hill, New York, 1953.
- EH3: ERDÉLYI, A., MAGNUS, W., OBERHETTINGER, F., TRICOMI, F. G., *Higher Transcendental Functions*, Vol. III, McGraw-Hill, New York, 1955.
- ET1: ERDÉLYI, A., MAGNUS, W., OBERHETTINGER, F., TRICOMI, F. G., *Tables of Integral Transforms*, Vol. I, McGraw-Hill, New York, 1954.
- ET2: ERDÉLYI, A., MAGNUS, W., OBERHETTINGER, F., TRICOMI, F. G., *Tables of Integral Transforms*, Vol. II, McGraw-Hill, New York, 1954.

### 2.1. Definitionen von Mengensymbolen und Funktionenräumen

Natürliche Zahlen:

$$\mathbb{N} = \{1, 2, 3, \dots\}, \quad \mathbb{N}_0 = \mathbb{N} \cup \{0\} \quad (2.1-1)$$

Ganze Zahlen:

$$\mathbb{Z} = \mathbb{N} \cup \{0, -1, -2, -3, \dots\} \quad (2.1-2)$$

Rationale Zahlen:

$$\mathbb{Q} = \{x : x \text{ rational}\} \quad (2.1-3)$$

Reelle Zahlen und Vektoren:

$$\begin{aligned}\mathbb{R} &= \{x : x \text{ reell}\}, & \mathbb{R}_+ &= \{x \in \mathbb{R} : x > 0\}, \\ \mathbb{R}^3 &= \{r = (x, y, z) : x, y, z \in \mathbb{R}\}, & \mathbb{R}^n &= \{(x_1, \dots, x_n) : x_j \in \mathbb{R}, j = 1, \dots, n\}\end{aligned}\quad (2.1-4)$$

Komplexe Zahlen:

$$\mathbb{C} = \{x + iy : x \in \mathbb{R}, y \in \mathbb{R}, i^2 = -1\} \quad (2.1-5)$$

Banach-Raum  $L_1(G)$ :

$$\begin{aligned}L_1(G) &= \{f : G \rightarrow \mathbb{C}; \|f\|_1 < \infty\}; \\ \|f\|_1 &= \int_G |f(x)| d^n x; \quad G \subset \mathbb{R}^n.\end{aligned}\quad (2.1-6)$$

Hilbert-Raum  $L_2(G)$ :

$$\begin{aligned}L_2(G) &= \{f : G \rightarrow \mathbb{C}; \|f\|_2 < \infty\}; \\ \|f\|_2^2 &= \int_G |f(x)|^2 d^n x; \quad G \subset \mathbb{R}^n.\end{aligned}\quad (2.1-7)$$

Hilbert-Raum  $L_2(G, \omega)$ :

$$\begin{aligned}L_2(G, \omega) &= \{f : G \rightarrow \mathbb{C}; \|f\|_{2, \omega} < \infty\}; \\ \|f\|_{2, \omega}^2 &= \int_G \omega(x) |f(x)|^2 d^n x; \quad G \subset \mathbb{R}^n.\end{aligned}\quad (2.1-8)$$

Sobolew-Raum  $W_2^{(k)}(G)$ :

$$\begin{aligned}W_2^{(k)}(G) &= \{f : G \rightarrow \mathbb{C}; \|D^j f\|_2 < \infty; 0 \leq j \leq k\}; \\ D^j f &= \partial_1^{j_1} \dots \partial_n^{j_n} f, \quad \sum_{i=1}^n j_i = j; \\ \|f\|_2^2 &= \int_G |f(x)|^2 d^n x; \quad G \subset \mathbb{R}^n.\end{aligned}\quad (2.1-9)$$



## 2.2. Definitionen spezieller Funktionen und Symbole

Gamma-Funktion (MOS, S. 1):

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt \quad (2.2-1)$$

Fakultät:

$$n! = \Gamma(n+1) = \prod_{j=1}^n j \quad (2.2-2)$$

Doppelfakultät:

$$(2n)!! = \prod_{j=1}^n (2j) \quad (2.2-3a)$$

$$(2n-1)!! = \prod_{j=1}^n (2j-1) \quad (2.2-3b)$$

$$(-1)!! = 0!! = 1!! = 1 \quad (2.2-3c)$$

Pochhammer-Symbol (MOS, S. 2):

$$(a)_n = \frac{\Gamma(a+n)}{\Gamma(a)} = \prod_{j=1}^n (a+j-1) \quad (2.2-4)$$

Binomialkoeffizient (AS, S. 256, Gl. (6.1.21)):

$$\binom{z}{w} = \frac{\Gamma(z+1)}{\Gamma(w+1)\Gamma(z-w+1)} \quad (2.2-5)$$

Beta-Funktion (MOS, S. 7):

$$B(x, y) = \frac{\Gamma(x)\Gamma(y)}{\Gamma(x+y)} = \int_0^1 t^{x-1} (1-t)^{y-1} dt \quad (2.2-6)$$

Unvollständige Gamma-Funktionen (MOS, S. 337):

$$\gamma(a, x) = \int_0^x t^{a-1} e^{-t} dt \quad (2.2-7a)$$

$$\Gamma(a, x) = \int_x^{\infty} t^{a-1} e^{-t} dt \quad (2.2-7b)$$

Konfluente hypergeometrische Funktion (MOS, S. 262):

$${}_1F_1(a; b; z) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(a)_j}{(b)_j} \frac{z^j}{j!} \quad (2.2-8)$$

Gauß'sche hypergeometrische Funktion (MOS, S. 37):

$${}_2F_1(a, b; c; z) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(a)_j (b)_j}{(c)_j} \frac{z^j}{j!} \quad (2.2-9)$$

Verallgemeinerte hypergeometrische Funktion (MOS, S. 37):

$${}_pF_q(a_1, \dots, a_p; b_1, \dots, b_q; z) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(a_1)_j \dots (a_p)_j}{(b_1)_j \dots (b_q)_j} \frac{z^j}{j!} \quad (2.2-10)$$

Konfluente hypergeometrische Funktion  $\Phi_D^{(3)}$  (Exton 1976, S. 230, Gl. (4.7.1.1)):

$$\Phi_D^{(3)}(a, b_1, b_2; c; x, y, z) = \sum_{k, \ell, m=0}^{\infty} \frac{(a)_{k+\ell+m} (b_1)_k (b_2)_\ell}{(c)_{k+\ell+m}} \frac{x^k}{k!} \frac{y^\ell}{\ell!} \frac{z^m}{m!} \quad (2.2-11)$$

Bessel-Funktion erster Art (MOS, S. 65):

$$J_\nu(z) = \frac{z^\nu}{2^\nu \Gamma(\nu + 1)} {}_0F_1(\nu + 1; -z^2/4) \quad (2.2-12)$$

Bessel-Funktion zweiter Art (MOS, S. 66):

$$Y_\nu(z) = \frac{\cos(\pi\nu) J_\nu(z) - J_{-\nu}(z)}{\sin(\pi\nu)} \quad (2.2-13)$$

Hankel-Funktionen (MOS, S. 66):

$$H_\nu^{(1)}(z) = J_\nu(z) + iY_\nu(z) \quad (2.2-14a)$$

$$H_\nu^{(2)}(z) = J_\nu(z) - iY_\nu(z) \quad (2.2-14b)$$

Modifizierte Bessel-Funktion erster Art (MOS, S. 66):

$$I_\nu(z) = \frac{z^\nu}{2^\nu \Gamma(\nu + 1)} {}_0F_1(\nu + 1; z^2/4) \quad (2.2-15)$$

Modifizierte Bessel-Funktion zweiter Art (MOS, S. 66):

$$K_\nu(z) = \frac{\pi}{2} \frac{I_{-\nu}(z) - I_\nu(z)}{\sin(\pi\nu)} \quad (2.2-16)$$

Reduzierte Bessel-Funktion (Steinborn und Filter 1975c, S. 275, Gl. (3.1)):

$$\widehat{k}_\nu(z) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} z^\nu K_\nu(z) \quad (2.2-17)$$

Bessel-Polynom (Grosswald 1978, S. 18):

$$\theta_n(z) = e^z \widehat{k}_{n+1/2}(z) \quad (2.2-18)$$

Radialteil einer skalaren  $B$ -Funktion (Weniger und Steinborn 1983b, S. 2028, Gl. (3.10)):

$$\widetilde{k}_{n-1/2}(z) = \frac{1}{2^n n!} \widehat{k}_{n-1/2}(z) \quad (2.2-19)$$

Sphärische Bessel-Funktionen (AS, S. 437):

$$j_n(z) = \left(\frac{\pi}{2z}\right)^{1/2} J_{n+1/2}(z) \quad (2.2-20a)$$

$$y_n(z) = \left(\frac{\pi}{2z}\right)^{1/2} Y_{n+1/2}(z) \quad (2.2-20b)$$

$$h_n^{(1)}(z) = j_n(z) + i y_n(z) \quad (2.2-20c)$$

$$h_n^{(2)}(z) = j_n(z) - i y_n(z) \quad (2.2-20d)$$

Modifizierte sphärische Bessel-Funktionen (Arfken 1970, S. 531):

$$i_n(z) = \left(\frac{\pi}{2z}\right)^{1/2} I_{n+1/2}(z) \quad (2.2-21a)$$

$$i_{-n}(z) = \left(\frac{\pi}{2z}\right)^{1/2} I_{-n-1/2}(z) \quad (2.2-21b)$$

$$k_n(z) = \left(\frac{2}{\pi z}\right)^{1/2} K_{n+1/2}(z) \quad (2.2-21c)$$

Whittaker-Funktionen (MOS, S. 296):

$$M_{\kappa,\mu}(z) = e^{-1/2} z^{\mu+1/2} {}_1F_1(\mu - \kappa + 1/2; 2\mu + 1; z) \quad (2.2-21a)$$

$$W_{\kappa,\mu}(z) = \frac{\Gamma(2\mu)}{\Gamma(\mu - \kappa + 1/2)} M_{\kappa,-\mu}(z) - \frac{\Gamma(-2\mu)}{\Gamma(-\mu - \kappa + 1/2)} M_{\kappa,\mu}(z) \quad (2.2-21b)$$

Verallgemeinertes Laguerre-Polynom (MOS, S. 240):

$$L_n^{(\alpha)}(x) = \frac{(\alpha+1)_n}{n!} {}_1F_1(-n; \alpha+1; x) \quad (2.2-22)$$

Jacobi-Polynom (MOS, S. 212):

$$P_n^{(\alpha, \beta)}(x) = (-1)^n \binom{n+\beta}{n} {}_2F_1(-n, \alpha+\beta+n+1; \beta+1; (1+x)/2) \quad (2.2-23)$$

Gegenbauer-Polynom (MOS, S. 220):

$$C_n^\lambda(x) = \frac{\Gamma(n+2\lambda)}{n!\Gamma(2\lambda)} {}_2F_1(-n, n+2\lambda; \lambda+1/2; (1-x)/2) \quad (2.2-24)$$

Legendre-Polynom (MOS, S. 229):

$$P_n(x) = \frac{d^n}{dx^n} \frac{(x^2-1)^n}{2^n n!} = {}_2F_1(-n, n+1; 1; (1-x)/2) \quad (2.2-25)$$

Zugeordnete Legendre-Funktionen (Morse und Feshbach 1953, S. 1325; Messiah 1961, Appendix B4):

$$\begin{aligned} P_\ell^{|m|}(x) &= (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_\ell(x) = (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{\ell+|m|}}{dx^{\ell+|m|}} \frac{(x^2-1)^\ell}{2^\ell \ell!} = \\ &= \frac{(\ell+|m|)! (1-x^2)^{|m|/2}}{2^{|m|} |m|! (\ell-|m|)!} {}_2F_1(|m|-\ell, |m|+\ell+1; |m|+1, (1-x)/2), \quad (2.2-26) \\ &(-1 \leq x \leq 1) \end{aligned}$$

Kugelflächenfunktion (Weissbluth 1978, S. 3, Gl. (1.2-1)):

$$Y_\ell^m(\vartheta, \varphi) = i^{m+|m|} \left[ \frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!} \right]^{1/2} P_\ell^{|m|}(\cos \vartheta) e^{im\varphi} \quad (2.2-27)$$

Reguläre Kugelfunktion (Steinborn und Ruedenberg 1973, S. 26, Gl. (131)):

$$\mathcal{Y}_\ell^m(\mathbf{r}) = r^\ell Y_\ell^m(\vartheta, \varphi) = \left[ \frac{2\ell+1}{4\pi} (\ell+m)!(\ell-m)! \right]^{1/2} \sum_{j \geq 0} \frac{(-x-iy)^{m+j} (x-iy)^j z^{\ell-m-2j}}{2^{2j+m} (j+m)! j! (\ell-m-2j)!} \quad (2.2-28)$$

Irreguläre Kugelfunktion (Steinborn und Ruedenberg 1973, S. 26, Gl. (132)):

$$\mathcal{Z}_\ell^m(\mathbf{r}) = r^{-\ell-1} Y_\ell^m(\vartheta, \varphi) \quad (2.2-29)$$

Gaunt-Koeffizient (Gaunt 1929, Appendix):

$$\langle \ell_1 m_1 | \ell_2 m_2 | \ell_3 m_3 \rangle = \int [Y_{\ell_1}^{m_1}(\Omega)]^* Y_{\ell_2}^{m_2}(\Omega) Y_{\ell_3}^{m_3}(\Omega) d\Omega \quad (2.2-30)$$

Verallgemeinerter Gaunt-Koeffizient (Steinborn und Filter 1975d, S. 437, Gl. (10)):

$$\langle \ell m | \ell_1 m_1, \ell_2 m_2, \dots, \ell_{n-1} m_{n-1} | \ell_n m_n \rangle = \int [Y_\ell^m(\Omega)]^* Y_{\ell_1}^{m_1}(\Omega) \dots Y_{\ell_n}^{m_n}(\Omega) d\Omega \quad (2.2-31)$$

Modifizierter Gaunt-Koeffizient (Homeier und Steinborn 1990b, Gl. (8)):

$$\begin{aligned} G(\ell m | \ell' m') &= \frac{(2\ell + 1)!!}{(2\ell' + 1)!! [2(\ell - \ell') + 1]!!} \langle \ell m | \ell' m' | \ell - \ell' m - m' \rangle \\ &= \left[ \frac{2\ell + 1}{4\pi(2\ell' + 1)[2(\ell - \ell') + 1]} \binom{\ell + m}{\ell' + m'} \binom{\ell - m}{\ell' - m'} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (2.2-32)$$

Clebsch-Gordan-Koeffizient (Rose 1955, S. 92, Gl. (B.2)):

$$\begin{aligned} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j_3 m_3 \rangle &= \delta_{m_1+m_2, m_3} (-1)^{j_2+m_2} \frac{(j_2 + j_3 + m_1)!}{(j_1 - j_2 - j_3)!} \\ &\times \left[ \frac{(j_1 - j_2 + j_3)!(j_1 + j_2 - j_3)!(j_3 - m_3)!(j_1 - m_1)!(2j_3 + 1)!}{(j_2 + j_3 - j_1)!(j_1 + j_2 + j_3 + 1)!(j_3 + m_3)!(j_1 + m_1)!(j_2 - m_2)!(j_2 + m_2)!} \right]^{1/2} \\ &\times {}_3F_2(j_1 - j_2 - j_3, j_1 - m_1 + 1, -j_3 - m_3; -j_2 - m_3 + 1, -m_1 - j_2 - j_3; 1) \end{aligned} \quad (2.2-33)$$

Wigner-Koeffizient oder 3jm-Symbol (Silver 1976, S. 38, Gl.(2.14)):

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{j_1-j_2-m_3}}{(2j_3 + 1)^{1/2}} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j_3 - m_3 \rangle \quad (2.2-34)$$

Condon-Shortley-Koeffizient (Condon und Odabasi 1980, S. 168, Gl.(20')):

$$C^k(\ell, m; \ell', m') = \left[ \frac{4\pi}{2k + 1} \right]^{1/2} \langle \ell m | k m - m' | \ell' m' \rangle \quad (2.2-35)$$

Entier-Funktion

$$\llbracket x \rrbracket = \max\{j \in \mathbb{Z} : j \leq x, x \in \mathbb{R}\} \quad (2.2-36)$$

Summe in Zweierschritten

$$\sum_{j=n}^N {}^{(2)}a_j = a_n + a_{n+2} + \dots + a_{N-2} + a_N \quad (2.2-37)$$

### 2.3. Differentialoperatoren

Bessel-Operator:

$$D_z = \frac{1}{z} \frac{d}{dz}; \quad D_z^n = (D_z)^n \quad (2.3-1)$$

Partielle Ableitung:

$$\partial_j = \frac{\partial}{\partial x_j}; \quad \partial_j^n = (\partial_j)^n \quad (2.3-2)$$

Laplace-Operator im  $n$ -dimensionalen Raum:

$$\Delta = \sum_{j=1}^n \partial_j^2 \quad (2.3-3)$$

Nabla-Operator:

$$\nabla = \begin{pmatrix} \partial_1 \\ \partial_2 \\ \partial_3 \end{pmatrix} \quad (2.3-3a)$$

$$\nabla_{\mathbf{R}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial R_1} \\ \frac{\partial}{\partial R_2} \\ \frac{\partial}{\partial R_3} \end{pmatrix} \quad (2.3-3b)$$

Sphärischer Tensorgradient<sup>1</sup>:

$$\mathcal{Y}_\ell^m(\nabla) = \left[ \frac{2\ell+1}{4\pi} (\ell+m)! (\ell-m)! \right]^{1/2} \sum_{j \geq 0} \frac{(-\partial_1 - i\partial_2)^{m+j} (\partial_1 - i\partial_2)^j \partial_3^{\ell-m-2j}}{2^{2j+m} (j+m)! j! (\ell-m-2j)!} \quad (2.3-4)$$

Drehimpulsoperatoren:

$$\begin{aligned} \hat{L}_z &= \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \hat{L}^2 &= -\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \end{aligned} \quad (2.3-5)$$

---

<sup>1</sup> Diese Bezeichnung ist üblich, aber etwas irreführend. Denn der Gradient einer Funktion  $f(\mathbf{r})$  ist definiert als  $\nabla f(\mathbf{r})$ .

## 2.4. Integraltransformationen

Symmetrische Fourier-Transformation im  $n$ -dimensionalen Raum (Judd 1975, S. 51, Gln. (3.15) und (3.18)):

$$f(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-n/2} \int e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \bar{f}(\mathbf{p}) d^n p \quad (2.4-1a)$$

$$\bar{f}(\mathbf{p}) = (2\pi)^{-n/2} \int e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} f(\mathbf{r}) d^n r \quad (2.4-1b)$$

Laplace-Transformation (ET1, S. 127):

$$\mathcal{L}\{f(t); p\} = \mathcal{L}f(p) = \int_0^{\infty} e^{-pt} f(t) dt \quad (2.4-2)$$

## 2.5. Exponentialartige Basisfunktionen

Unnormierte Slater-Funktionen (STO's; Slater 1930; Filter und Steinborn 1978b, S. 2, Gl. (2.1)):

$$\chi_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) = (\alpha r)^{n-1} e^{-\alpha r} Y_{\ell}^m(\vartheta, \varphi), \quad n \in \mathbb{N} \quad (2.5-1)$$

Normierte Slater-Funktionen (Slater 1930; Grotendorst und Steinborn 1988, S. 3859, Gln. (2.17), (2.18)):

$$\hat{\chi}_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) = \mathcal{N}_n(\alpha) \chi_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) \quad (2.5-2a)$$

$$\mathcal{N}_n(\alpha) = \alpha^{-n+1} [(2\alpha)^{2n+1}/(2n)!]^{1/2} \quad (2.5-2b)$$

Unnormierte  $B$ -Funktionen (Filter und Steinborn 1978b, S. 2, Gl. (2.14)):

$$B_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) = \left[ 2^{n+\ell} (n+\ell)! \right]^{-1} \hat{k}_{n-1/2}(\alpha r) \mathcal{Y}_{\ell}^m(\alpha \mathbf{r}) \quad (2.5-3)$$

Normierte  $B$ -Funktionen (Homeier und Steinborn 1990b, Gln. (16), (17)):

$$\hat{B}_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) = \alpha^{1/2} \mathcal{N}_{n,\ell} B_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) \quad (2.5-4a)$$

$$\mathcal{N}_{n,\ell} = \left[ \frac{(2n+2\ell+1)!}{(\frac{1}{2})_{2n+\ell} (\frac{1}{2})_{\ell+1}} \right]^{1/2} \quad (2.5-4b)$$

Normierte  $\Lambda$ -Funktionen (Filter und Steinborn 1980, S. 2728, Gl. (3.4)):

$$\Lambda_{n,\ell}^m(\alpha, r) = \alpha^{3/2} \mathcal{N}(n, \ell) L_{n-\ell-1}^{(2\ell+2)}(2\alpha r) e^{-\alpha r} \mathcal{Y}_{\ell}^m(2\alpha r) \quad (2.5-5a)$$

$$\mathcal{N}(n, \ell) = \left[ 8 \frac{(n - \ell - 1)!}{(n + \ell + 1)!} \right]^{1/2} \quad (2.5-5b)$$

Normierte<sup>2</sup> Coulomb-Sturmians (Rotenberg 1970, S. 236 und S. 241):

$$\Psi_{n,\ell}^m(\alpha, r) = (2\alpha)^{3/2} \left[ \frac{(n - \ell - 1)!}{2n(n + \ell)!} \right]^{1/2} L_{n-\ell-1}^{(2\ell+1)}(2\alpha r) e^{-\alpha r} \mathcal{Y}_{\ell}^m(2\alpha r) \quad (2.5-6)$$

Biorthogonalfunktionen der Coulomb-Sturmians (Weniger 1985, S. 281, Gl. (4.14)):

$$\Phi_{n,\ell}^m(\alpha, r) = \frac{n}{\alpha r} \Psi_{n,\ell}^m(\alpha, r) \quad (2.5-7)$$

## 2.6. Mehrzentrenintegrale mit $B$ -Funktionen

Überlappungsintegral:

$$S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = \int \left[ B_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, r) \right]^* B_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, r - \mathbf{R}) d^3 r \quad (2.6-1)$$

Fourier-Transformierte eines Produktes von  $B$ -Funktionen:

$$S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}, \mathbf{p}) = \int \left[ B_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, r) \right]^* e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} B_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, r - \mathbf{R}) d^3 r \quad (2.6-2)$$

Sphärisches Moment eines Produktes von  $B$ -Funktionen:

$$M_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2; m}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = \int \left[ B_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, r) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell}^m(r) B_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, r - \mathbf{R}) d^3 r \quad (2.6-3)$$

Matrizelement der kinetischen Energie:

$$T_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = -\frac{1}{2} \int \left[ B_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, r) \right]^* \Delta B_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, r - \mathbf{R}) d^3 r \quad (2.6-4)$$

---

<sup>2</sup> Normierung gilt hier nicht wie sonst bezüglich der Norm des Hilbert-Raumes  $L_2(\mathbb{R}^3)$ , sondern bezüglich der Norm im Sobolew-Raum  $W_2^{(1)}(\mathbb{R}^3)$ . Vgl. z. B. Weniger 1985, S. 281, Gl. (4.10).



Kernanziehungsintegrale:

$$A_{n_1 \ell}^m(\alpha, \mathbf{R}) = \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} B_{n_1 \ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) d^3 r \quad (2.6-5)$$

$$Q_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = \int \left[ B_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r}) \right]^* \frac{1}{r} B_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}) d^3 r \quad (2.6-6)$$

$$R_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = \int \left[ B_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r}) \right]^* \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} B_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r}) d^3 r \quad (2.6-7)$$

$$D_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \int \left[ B_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r}) \right]^* \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|} B_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2) d^3 r \quad (2.6-8)$$

Zwei-Elektronen-Integrale:

$$C_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = \iint \left[ B_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{x}) \right]^* \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{y} - \mathbf{R}|} B_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{y}) d^3 x d^3 y \quad (2.6-9)$$

$$\begin{aligned} V_{n_1 \ell_1 m_1, n_3 \ell_3 m_3}^{n_2 \ell_2 m_2, n_4 \ell_4 m_4}(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4) = \\ \iint \frac{\left[ B_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\rho_1, \mathbf{x} - \mathbf{R}_1) \right]^* B_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\rho_2, \mathbf{x} - \mathbf{R}_2) \left[ B_{n_3 \ell_3}^{m_3}(\rho_3, \mathbf{y} - \mathbf{R}_3) \right]^* B_{n_4 \ell_4}^{m_4}(\rho_4, \mathbf{y} - \mathbf{R}_4)}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d^3 x d^3 y \end{aligned} \quad (2.6-10)$$

Die Bezeichnungen von Mehrzentrenintegralen mit normierten  $B$ -Funktionen gehen aus den Bezeichnungen der Mehrzentrenintegrale mit unnormierten  $B$ -Funktionen dadurch hervor, daß der erste Buchstabe der Bezeichnung mit einem Dach ( $\hat{\phantom{x}}$ ) versehen wird. Es gelten also die folgenden Definitionen:

Überlappungsintegral:

$$\hat{S}_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = \int \left[ \hat{B}_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r}) \right]^* \hat{B}_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}) d^3 r \quad (2.6-11)$$

Fourier-Transformierte eines Produktes von  $\hat{B}$ -Funktionen:

$$\hat{S}_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}, \mathbf{p}) = \int \left[ \hat{B}_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r}) \right]^* e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \hat{B}_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}) d^3 r \quad (2.6-12)$$

Sphärisches Moment eines Produktes von  $\hat{B}$ -Funktionen:

$$\widehat{M}_{n_1 \ell_1 m_1; \ell}^{n_2 \ell_2 m_2; m}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = \int \left[ \hat{B}_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r}) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell}^m(\mathbf{r}) \hat{B}_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}) d^3 r \quad (2.6-13)$$

Matrizelement der kinetischen Energie:

$$\hat{T}_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = -\frac{1}{2} \int \left[ \hat{B}_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r}) \right]^* \Delta \hat{B}_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}) d^3 r \quad (2.6-14)$$

Kernanziehungsintegrale:

$$\hat{A}_{n, \ell}^m(\alpha, \mathbf{R}) = \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \hat{B}_{n, \ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) d^3 r \quad (2.6-15)$$

$$\hat{Q}_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = \int \left[ \hat{B}_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r}) \right]^* \frac{1}{r} \hat{B}_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}) d^3 r \quad (2.6-16)$$

$$\hat{R}_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = \int \left[ \hat{B}_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r}) \right]^* \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \hat{B}_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r}) d^3 r \quad (2.6-17)$$

$$\hat{D}_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \int \left[ \hat{B}_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r}) \right]^* \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|} \hat{B}_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2) d^3 r \quad (2.6-18)$$

Zwei-Elektronen-Integrale:

$$\hat{C}_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = \iint \left[ \hat{B}_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{x}) \right]^* \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{y} - \mathbf{R}|} \hat{B}_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{y}) d^3 x d^3 y \quad (2.6-19)$$

$$\begin{aligned} \hat{V}_{n_1 \ell_1 m_1, n_3 \ell_3 m_3}^{n_2 \ell_2 m_2, n_4 \ell_4 m_4}(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4) = \\ \iint \frac{\left[ \hat{B}_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\rho_1, \mathbf{x} - \mathbf{R}_1) \right]^* \hat{B}_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\rho_2, \mathbf{x} - \mathbf{R}_2) \left[ \hat{B}_{n_3 \ell_3}^{m_3}(\rho_3, \mathbf{y} - \mathbf{R}_3) \right]^* \hat{B}_{n_4 \ell_4}^{m_4}(\rho_4, \mathbf{y} - \mathbf{R}_4)}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d^3 x d^3 y \end{aligned} \quad (2.6-20)$$

## 3. Allgemeine Eigenschaften von B-Funktionen und Produkten von B-Funktionen

### 3.1. Modifizierte Bessel-Funktionen

#### 3.1.1. Definition und allgemeine Eigenschaften

Da die modifizierten Bessel-Funktionen im folgenden mehrfach Verwendung finden werden, sollen hier einige wichtige Eigenschaften dieser Funktionenklasse angegeben werden.

Die modifizierten Bessel-Funktionen  $I_\nu(z)$  und  $K_\nu(z)$  sind für beliebige, komplexe Zahlen  $z$  und  $\nu$  die beiden linear unabhängigen Lösungen der modifizierten Bessel'schen Differentialgleichung, also der linearen, homogenen Differentialgleichung zweiter Ordnung (MOS, S. 66)

$$\left[ z^2 \frac{d^2}{dz^2} + z \frac{d}{dz} - (z^2 + \nu^2) \right] u_\nu(z) = 0. \quad (3.1-1)$$

Aus der Form des Differentialoperators folgt sofort, daß mit  $u_\nu(z)$  auch  $u_{-\nu}(z)$  eine Lösung ist. Man kann demnach  $I_\nu(z)$  und  $I_{-\nu}(z)$  als Lösungen wählen, vorausgesetzt, diese beiden Funktionen sind linear unabhängig. Dies ist nicht der Fall, falls  $\nu$  eine ganze Zahl ist. Um auch für ganzzahlige  $\nu$  eine zweite, linear unabhängige Lösung zu erhalten, definiert man  $K_\nu(z)$  mittels Gl. (2.2-16). Ist  $\nu$  eine ganze Zahl, so muß man noch einen entsprechenden Limes bilden. Direkt aus der Definition, Gl. (2.2-16), folgt die Symmetrie

$$K_\nu(z) = K_{-\nu}(z). \quad (3.1-2)$$

Für große Argumente  $z$  zeigen die modifizierten Bessel-Funktionen das Verhalten (AS, S. 377, Gl. (9.7.1). AS, S. 378, Gl. (9.7.2))

$$I_\nu(z) \sim [2\pi z]^{-1/2} e^z, \quad (3.1-3)$$

$$K_\nu(z) \sim \left[ \frac{\pi}{2z} \right]^{1/2} e^{-z}. \quad (3.1-4)$$

Für kleine Argumente  $z$  gilt asymptotisch (AS, S. 375, Gl. (9.6.7) und Gl. (9.6.9))

$$I_\nu(z) \sim \frac{z^\nu}{2^\nu \Gamma(\nu + 1)}, \quad (\nu \neq -1, -2, \dots), \quad (3.1-5)$$

$$K_\nu(z) \sim 2^{\nu-1} \Gamma(\nu) z^{-\nu}, \quad (\nu > 0). \quad (3.1-6)$$

Es gelten die folgenden, homogenen Rekursionsformeln (MOS, S. 67):

$$I_{\nu-1}(z) = \frac{2\nu}{z} I_{\nu}(z) + I_{\nu+1}(z), \quad (3.1-7a)$$

$$K_{\nu+1}(z) = \frac{2\nu}{z} K_{\nu}(z) + K_{\nu-1}(z). \quad (3.1-7b)$$

Die Rekursionsformel der  $I$ -Funktionen ist abwärtsstabil, die der  $K$ -Funktionen ist aufwärtsstabil. Dies hängt mit den folgenden Monotonieeigenschaften zusammen (Olver 1974, S. 251):

- M1: Die Funktion  $I_{\nu}(z)$  ist für festes  $\nu \geq 0$  und  $0 < z < \infty$  positiv und wachsend mit wachsendem  $z$ , für festes  $z > 0$  jedoch eine streng monoton fallende Funktion des nichtnegativen, reellen Index  $\nu$ .
- M2: Die Funktion  $K_{\nu}(z)$  ist für festes  $\nu \geq 0$  und  $0 < z < \infty$  positiv und abnehmend für wachsendes  $z$ , für festes  $z > 0$  jedoch eine monoton wachsende Funktion des nichtnegativen, reellen Index  $\nu$ .

Ebenfalls mit diesen Monotonieeigenschaften hängt das unterschiedliche Konvergenzverhalten der Multiplikationstheoreme der modifizierten Bessel-Funktionen zusammen. Weil  $I_{\nu}$  eine monoton fallende Funktion des Index ist, konvergiert die unendliche Reihe im Multiplikationstheorem der  $I$ -Funktion (AS, S. 377, Gl. (9.6.51))

$$I_{\nu}(sz) = s^{\nu} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(s^2 - 1)^j z^j}{2^j j!} I_{\nu+j}(z) \quad (3.1-8)$$

für beliebige  $s \in \mathbb{C}$ . Hingegen konvergiert die Reihe im Multiplikationstheorem der  $K$ -Funktion (AS, S. 377, Gl. (9.6.51))

$$K_{\nu}(sz) = s^{\nu} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(1 - s^2)^j z^j}{2^j j!} K_{\nu+j}(z) \quad (3.1-9)$$

nur für  $|1 - s^2| < 1$ , da die  $K$ -Funktionen mit wachsendem Index  $\nu$  schnell groß werden.

### 3.1.2. Numerische Berechnung

Für die numerische Berechnung der  $I$ -Funktionen kann man entweder die Reihendarstellung (2.2-15) verwenden oder die Rekursionsformel (3.1-7a) mit dem Miller-Algorithmus (Luke 1975, Abschnitt 9.10; Luke 1977, Kap. 19; Wimp 1984) kombinieren. Letzteres liefert

einen ganzen String von Funktionswerten  $\{I_{\nu+n}(z) : 0 \leq n \leq n_{\max}\}$ , ohne daß man Startwerte der Rekursion kennen muß. Für halbzahlige Indizes  $\nu = n + \frac{1}{2}$ ,  $n \in \mathbb{N}_0$  hat man zusätzlich noch die Beziehungen (Watson 1944, S. 80, Gl.n. (3.71-10), (3.71-11))

$$I_{n+\frac{1}{2}}(z) = [2\pi z]^{-\frac{1}{2}} \left\{ e^z \sum_{j=0}^n \frac{(n+j)!}{j!(n-j)!} (-2z)^{-j} - \right. \\ \left. - (-1)^n e^{-z} \sum_{j=0}^n \frac{(n+j)!}{j!(n-j)!} (2z)^{-j} \right\} \quad (3.1-10)$$

$$I_{-n-\frac{1}{2}}(z) = [2\pi z]^{-\frac{1}{2}} \left\{ e^z \sum_{j=0}^n \frac{(n+j)!}{j!(n-j)!} (-2z)^{-j} + \right. \\ \left. + (-1)^n e^{-z} \sum_{j=0}^n \frac{(n+j)!}{j!(n-j)!} (2z)^{-j} \right\} \quad (3.1-11)$$

für die Berechnung der  $I$ -Funktionen. Diese kann man zumindest für genügend große  $z$  verwenden.

Falls man Startwerte  $K_\nu(z)$  und  $K_{\nu+1}(z)$  kennt, kann man die aufwärtsstabile Rekursionsformel (3.1-7b) benutzen, um einen ganzen String  $\{K_{\nu+n}(z) : 0 \leq n \leq n_{\max}\}$  zu berechnen. Für beliebige Indizes  $\nu$  ist die Berechnung der beiden Startwerte ein durchaus ernstzunehmendes Problem. Denn Gl. (2.2-16) ist nur für relativ kleine Argumente stabil: Da die  $I$ -Funktionen für große Argumente proportional zu  $\exp(z)$  wachsen, kann man die  $K$ -Funktion, die wie  $\exp(-z)$  fällt, numerisch nur sehr schlecht als Differenz der beiden  $I$ -Funktionen berechnen. Es gibt eine ganze Reihe von Arbeiten (Luke 1971; Temme 1975; Campbell 1980; Kostroun 1980; Campbell 1981; Hautot 1982; Thomson und Barnett 1987; Weniger und Čížek 1989) über Algorithmen zur Berechnung der  $K$ -Funktionen mit beliebigem Index  $\nu$ , die die Nachteile der Darstellung (2.2-16) vermeiden.

Im Falle ganzzahliger Indizes  $\nu = n \in \mathbb{N}_0$  kann man die Startwerte  $K_0(z)$  und  $K_1(z)$  für positive, reelle Argumente  $z$  mittels FORTRAN-Programmen aus der NAG-Bibliothek (NAG 1983) berechnen: Das Programm S18CCF berechnet die Funktion  $\exp(z)K_0(z)$ , das Programm S18CDF die Funktion  $\exp(z)K_1(z)$ , jeweils über abgebrochene Tschebyscheff-Entwicklungen. In diesem Fall ganzzahliger Indizes, wie auch im nachfolgend besprochenen Fall halbzahliger Indizes, sind also die Startwerte für die Rekursion (3.1-7b) leicht zugänglich und demnach ganze Strings von  $K$ -Funktionen leicht berechenbar.

Völlig problemlos ist die Berechnung der modifizierten Bessel-Funktionen für halbzahlige Indizes  $\nu = n + \frac{1}{2}$ ,  $n \in \mathbb{N}_0$ . Denn in diesem Fall kann man die Darstellung (Watson 1944,

S. 80, Gl. (3.71-12))

$$K_{n+1/2}(z) = \left[ \frac{\pi}{2z} \right]^{1/2} e^{-z} \sum_{j=0}^n \frac{(n+j)!}{j!(n-j)!} (2z)^{-j} \quad (3.1-12)$$

benutzen. Hieraus kann man Startwerte für die Rekursionsformel (3.1-7b) berechnen.

## 3.2. Reduzierte Bessel-Funktionen

### 3.2.1. Einführung

Reduzierte Bessel-Funktionen zeigen Eigenschaften, die in der Quantenchemie von Nutzen sein können. Darauf wurde von Shavitt 1963 sowie in anderem Zusammenhang von Steinborn und Mitarbeitern 1975 hingewiesen.

Shavitt (1963, S. 15, Gl. (55)) betonte den Umstand, daß diese Funktionen

$$\widehat{k}_\nu(z) = \left( \frac{2}{\pi} \right)^{1/2} z^\nu K_\nu(z) \quad (3.2-1)$$

- im Gegensatz zu skalaren Slater-Funktionen - sehr einfach als Integral über Gauß-Funktionen dargestellt werden können. Mittels dieser Integraldarstellung kann man dann Darstellungen für Mehrzentren-Molekülintegrale von exponentialartigen Basisfunktionen als mehrdimensionales Integral über die wesentlich einfacheren entsprechenden Molekülintegrale mit Gauß-Funktionen erhalten. Diese Methode wurde numerisch von Shavitt und Karplus (1965) für Zwei-Elektronen-Integrale mit 1s-, 2s- und 2p-Orbitalen verwendet.

Steinborn und Mitarbeiter (Steinborn und Filter 1975c; Steinborn und Weniger 1977; Steinborn und Weniger 1978; Filter und Steinborn 1978a; Filter und Steinborn 1978b; Steinborn und Filter 1980; Weniger 1982; Weniger und Steinborn 1983b) untersuchten die reduzierten Bessel-Funktionen einerseits, um sie als exponentialartige Basisfunktionen für LCAO-Rechnungen zu verwenden, andererseits, weil Molekülintegrale mit Slater-Funktionen als Linearkombinationen von Molekülintegralen mit reduzierten Bessel-Funktionen (und deren nicht-skalaren Verallgemeinerungen) dargestellt werden können.

Im folgenden werden wir Eigenschaften der reduzierten Bessel-Funktionen und der auch als „Radialteil einer skalaren B-Funktion“ bezeichneten, modifizierten Funktion (Weniger 1982, S. 29, Gl. (2.6-2); Weniger und Steinborn 1983b, S. 2028, Gl. (3.10))

$$\widetilde{k}_{n-1/2}(z) = \frac{1}{2^n n!} \widehat{k}_{n-1/2}(z) \quad (3.2-2)$$

zusammenstellen, die für folgende Abschnitte grundlegend sind.

Für halbzahlige Indizes  $\nu = n + \frac{1}{2}$ ,  $n \in \mathbb{N}_0$ , ergeben sich aus der Definition, Gl. (3.2-1), unter Verwendung von Gln. (2.2-8), (2.2-10), (2.2-21c), (2.2-22) und (3.1-12) die Darstellungen

$$\widehat{k}_{n+\frac{1}{2}}(z) = 2^{-n} e^{-z} \sum_{j=0}^n \frac{(n+j)!}{j!(n-j)!} (2z)^{n-j}, \quad (3.2-3a)$$

$$= z^n e^{-z} {}_2F_0(-n, n+1; -1/(2z)), \quad (3.2-3b)$$

$$= 2^n (1/2)_n e^{-z} {}_1F_1(-n; -2n; 2z), \quad (3.2-3c)$$

$$= (-2)^{-n} n! e^{-z} \mathcal{L}_n^{(-2n-1)}(2z), \quad (3.2-3d)$$

$$= x^{n+1} k_n(z). \quad (3.2-3e)$$

Die Funktion  $\widehat{k}_{n+\frac{1}{2}}(z)$  ist demnach ein Produkt eines Polynoms in  $z$  mit einer Exponentialfunktion. Der polynomiale Anteil

$$\theta_n(z) = e^z \widehat{k}_{n+\frac{1}{2}}(z) \quad (3.2-4)$$

gehört zu den in der mathematischen Literatur wohlbekannten Bessel-Polynomen (Grosswald 1978). Unter Verwendung der Beziehung (Buchholz 1969, S. 214, Gl. (1c))

$$W_{m+(\nu+1)/2, \nu/2}(z) = (-1)^m m! z^{(\nu+1)/2} e^{-z/2} L_m^{(\nu)}(z), \quad (m \in \mathbb{N}) \quad (3.2-5)$$

zwischen der Whittaker-Funktion, vgl. Gl. (2.2-21b), und den verallgemeinerten Laguerre-Polynomen sowie von Gl. (3.2-3d) kann man noch folgende Darstellung der reduzierten Bessel-Funktionen mit halbzahligen Indizes  $\nu = n + \frac{1}{2}$  angeben:

$$\widehat{k}_{n+\frac{1}{2}}(z) = z^n W_{0, -n-\frac{1}{2}}(2z) = z^n W_{0, n+\frac{1}{2}}(2z). \quad (3.2-6)$$

Hier wurde die Beziehung  $W_{\kappa, \nu}(z) = W_{\kappa, -\nu}(z)$  benutzt (MOS, S. 299). Dies kann man verallgemeinern: Für beliebige  $\nu$  gilt

$$\widehat{k}_\nu(z) = z^{\nu-\frac{1}{2}} W_{0, \nu}(2z). \quad (3.2-7)$$

Dies folgt leicht aus der Beziehung  $W_{0, \nu}(z) = (z/\pi)^{1/2} K_\nu(z/2)$  (vgl. MOS, S. 305).

### 3.2.2. Rekursionsformel und Berechnung

Unmittelbar aus der Definition der reduzierten Bessel-Funktionen und der Rekursionsbeziehung (3.1-7b) der  $K$ -Funktionen folgen die Rekursionsformeln

$$\widehat{k}_{\nu+1}(z) = 2\nu \widehat{k}_{\nu}(z) + z^2 \widehat{k}_{\nu-1}(z), \quad (3.2-8a)$$

$$\widehat{k}_{n+1/2}(z) = (2n-1) \widehat{k}_{n-1/2}(z) + z^2 \widehat{k}_{n-3/2}(z), \quad (3.2-8b)$$

$$\widetilde{k}_{n+1/2}(z) = \frac{2n-1}{2n+2} \widetilde{k}_{n-1/2}(z) + \frac{z^2}{4n(n+1)} \widetilde{k}_{n-3/2}(z), \quad (3.2-8c)$$

die für halbzahlige Indizes  $\nu = n + 1/2$  unter Verwendung der Startwerte (Weniger 1982, S. 204, Gl. (A2-5))

$$\widehat{k}_{1/2}(z) = e^{-z}, \quad \widehat{k}_{3/2}(z) = (1+z)e^{-z}, \quad (3.2-9a)$$

$$\widetilde{k}_{1/2}(z) = \frac{1}{2}e^{-z}, \quad \widetilde{k}_{3/2}(z) = \frac{1+z}{8}e^{-z} \quad (3.2-9b)$$

erlauben, ganze Strings  $\{\widehat{k}_{n+1/2}(z) : 0 \leq n \leq n_{\max}\}$  bzw.  $\{\widetilde{k}_{n+1/2}(z) : 0 \leq n \leq n_{\max}\}$  von Funktionswerten zu berechnen. Insbesondere kann selbst für sehr große  $n$  kein OVERFLOW entstehen, wenn man die Funktionen (3.2-2) verwendet. Denn für positive Argumente und Indizes  $n - 1/2$ ,  $n \in \mathbb{N}$ , sind diese Funktionen immer kleiner als 1 (Weniger 1982, S. 53, Gl. (3.4-27); Weniger und Steinborn 1983b, S. 2028). Für ganzzahlige Indizes kann man die Rekursion (3.2-8a) natürlich ebenfalls verwenden, wenn man sich Startwerte über  $K_0(z)$  und  $K_1(z)$  verschafft; diese Funktionen können ja mittels NAG-Routinen bequem berechnet werden, vgl. Abschnitt 3.1.

### 3.2.3. Verhalten für große und kleine Argumente

Aus dem asymptotischen Verhalten der  $K$ -Funktion für große Argumente, Gl. (3.1-4), folgt sofort, daß die reduzierten Bessel-Funktionen – wie schon erwähnt – zu den exponentialartigen Funktionen gehören, da sie für  $z \rightarrow \infty$  exponentiell abfallen:

$$\widehat{k}_{\nu}(z) \sim z^{\nu-1/2} e^{-z}. \quad (3.2-10)$$

Außerdem sind die reduzierten Bessel-Funktionen mit positiv-reellen Indizes  $\nu$  am Nullpunkt endlich, wie man unter Verwendung der Gln. (2.2-15) und (2.2-16) leicht sieht (vgl. Weniger 1982, S. 34, Gln. (3.2-2) und (3.2-3), sowie S. 53, Gl. (3.4-27); Weniger und Steinborn



1983b, S. 2027, Gl. (3.2)):

$$\widehat{k}_\nu(0) = 2^{\nu-1/2} \pi^{-1/2} \Gamma(\nu), \quad (3.2-11a)$$

$$\widehat{k}_{n+1/2}(0) = 2^n (1/2)_n = (2n-1)!!, \quad (3.2-11b)$$

$$\widetilde{k}_{n-1/2}(0) = \frac{2^{n-1} (1/2)_{n-1}}{2^n n!} = \frac{(2n-3)!!}{(2n)!!} < 1. \quad (3.2-11c)$$

Die reduzierten Bessel-Funktionen mit negativem Index  $\nu$  besitzen dagegen am Nullpunkt eine Singularität vom Grade  $2\nu$ , was aus der Beziehung (Weniger 1982, S. 35, Gl. (3.2-5); Weniger und Steinborn 1983b, S. 2028, Gl. (3.3))

$$\widehat{k}_{-\nu}(z) = z^{-2\nu} \widehat{k}_\nu(z) \quad (3.2-12)$$

sofort folgt. Damit scheiden reduzierte Bessel-Funktionen  $\widehat{k}_\nu(\alpha r)$  mit negativen Index  $\nu < -1/2$  als Basisfunktionen aus, da die resultierenden Funktionen nicht quadratintegrabel sind.

### 3.2.4. Differentiationseigenschaften

Wir betrachten jetzt Differentiationseigenschaften der reduzierten Bessel-Funktionen. Sie genügen der Differentialgleichung (Weniger 1982, S. 35, Gl.(3.2-6))

$$\left[ \frac{d^2}{dz^2} + (1-2\nu) \frac{1}{z} \frac{d}{dz} - 1 \right] \widehat{k}_\nu(z) = 0, \quad (3.2-13)$$

wie aus der Differentialgleichung Gl. (3.1-1) der  $K$ -Funktion leicht folgt.

Aus den Differentiationseigenschaften (MOS, S.67)

$$D_z^m [z^\nu K_\nu(z)] = (-1)^m z^{\nu-m} K_{\nu-m}(z) \quad (3.2-14a)$$

$$D_z^m [z^{-\nu} K_\nu(z)] = (-1)^m z^{-\nu-m} K_{\nu+m}(z) \quad (3.2-14b)$$

der  $K$ -Funktionen folgen die Beziehungen (Filter und Steinborn 1978b, S. 2, Gl. (2.10))

$$D_z^m \widehat{k}_\nu(z) = (-1)^m \widehat{k}_{\nu-m}(z) \quad (3.2-15a)$$

$$\frac{d}{dz} \widehat{k}_\nu(z) = -z \widehat{k}_{\nu-1}(z) \quad (3.2-15b)$$

sowie

$$\widehat{k}_{\nu+m}(z) = (-1)^m z^{2\nu+2m} D_z^m [z^{-2\nu} \widehat{k}_\nu(z)] \quad (3.2-16a)$$

$$\widehat{k}_{m-1/2}(z) = (-1)^m z^{2m-1} D_z^m [z \widehat{k}_{-1/2}(z)]. \quad (3.2-16b)$$

Die letzten beiden Gleichungen kann man auch aus Gl. (3.2-15a) durch die Ersetzungen  $\nu \rightarrow -\nu$  bzw.  $\nu \rightarrow -\frac{1}{2}$  erhalten. Der Bessel-Operator  $D_z$ , vgl. Gl. (2.3-1), wirkt demnach normalerweise als Absteigeoperator für die reduzierten Bessel-Funktionen. Er kann aber auch dazu benutzt werden, reduzierte Bessel-Funktionen mit hohem Index aus solchen mit niedrigem Index zu berechnen, wenn man geeignete Potenzen des Arguments heranmultipliziert.

Reduzierte Bessel-Funktionen mit halbzahligen Indizes besitzen eine ganze Reihe weiterer Differentiationseigenschaften. Mit den Definitionen

$$\delta = z \frac{d}{dz} \quad (3.2-17)$$

und

$$p_n(x) = \prod_{j=1}^n (x - 2j + 1) = (x - 1)(x - 3) \dots (x - 2n + 1) = (-2)^n \left( \frac{1-x}{2} \right)_n \quad (3.2-18)$$

gilt (Grosswald 1978, S. 10, Theorem 2) :

$$\hat{k}_{n+1/2}(z) = p_n(\delta) e^{-z}. \quad (3.2-19)$$

Auch die folgende Rodrigues-Relation ist bekannt (Grosswald 1978, S. 56):

$$\hat{k}_{n+1/2}(z) = (-2)^{-n} e^z z^{2n+1} \frac{d^n}{dz^n} [z^{-n-1} e^{-2z}]. \quad (3.2-20)$$

Anscheinend neu ist die folgende Beziehung zwischen reduzierten Bessel-Funktionen und ihren Ableitungen. Die  $m$ -te Ableitung einer reduzierten Bessel-Funktion mit halbzahligem Index kann als endliche Summe über reduzierte Bessel-Funktionen vom gleichen Argument geschrieben werden:

$$\frac{d^m}{dz^m} \hat{k}_{n+1/2}(z) = (-1)^m \sum_{j=0}^n \frac{(-2)^j (-m/2)_j (-n)_j}{j!} \hat{k}_{n-j+1/2}(z). \quad (3.2-21)$$

Der Beweis dieser Beziehung ist in Anhang A zu finden. Diese Beziehung wird besonders einfach für  $m = 2$ , wie man sogar für beliebige Indizes  $\nu$  zeigen kann: Unter Verwendung der Differentialgleichung (3.2-13) und der Formel für die Ableitung, Gl. (3.2-15b), rechnet man leicht

$$\frac{d^2}{dz^2} \hat{k}_\nu(z) = \hat{k}_\nu(z) - (2\nu - 1) \hat{k}_{\nu-1}(z) \quad (3.2-22)$$

nach.

Aus Gln. (3.2-15b) und (3.2-22) folgt die Beziehung

$$\Delta \hat{k}_\nu(\alpha r) = \alpha^2 \left[ \hat{k}_\nu(\alpha r) - (2\nu + 1) \hat{k}_{\nu-1}(\alpha r) \right], \quad (3.2-23)$$

wobei man nur den Radialteil  $\Delta_r$  des Laplace-Operators aus Gl. (A.2-25) zu verwenden braucht.

### 3.2.5. Monotonie und modifizierte Neumannreihen

Da reduzierte Bessel-Funktionen aufgrund ihrer Definition, Gl. (2.2-17), ebenso wie die  $K$ -Funktionen für positive Argumente positiv sind, ergibt sich aus Gl. (3.2-15b), daß auf der positiven Halbachse die reduzierten Bessel-Funktionen monoton fallend sind. Die Abschätzung

$$\widehat{k}_\nu(z) \leq \widehat{k}_\nu(0), \quad (0 \leq z < \infty), \quad (3.2-24)$$

ist eine einfache Folgerung.

Die aus der Monotonieeigenschaft folgende Abschätzung (3.2-24) kann in Verbindung mit dem Majorantenkriterium benutzt werden, um Aussagen über die Konvergenz von unendlichen Reihen nach reduzierten Bessel-Funktionen vom Typ

$$\sum_{j=0}^{\infty} c_j(z) \widehat{k}_{\nu+j}(z) \quad (3.2-25)$$

zu machen (*modifizierte Neumann-Reihen*). Denn wegen der genannten Abschätzung ist für  $z \in \mathbb{R}_+$

$$\sum_{j=J}^{\infty} |c_j(z)| \widehat{k}_{\nu+j}(0) \quad (3.2-26)$$

eine Majorante. Konvergiert die Majorante, so folgt daraus die absolute und gleichmäßige Konvergenz der ursprünglichen Reihe.

### 3.2.6. Multiplikationstheoreme und erzeugende Funktion

Als Beispiel für die Verwendung der Monotonieeigenschaft bei Konvergenzaussagen modifizierter Neumann-Reihen betrachten wir das Multiplikationstheorem der reduzierten Bessel-Funktionen (Weniger und Steinborn 1983b, S. 2028, Gl. (3.11))

$$\widehat{k}_\nu(sz) = s^{2\nu} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(1-s^2)^j}{2^j j!} \widehat{k}_{\nu+j}(z), \quad (3.2-27)$$

das aus dem Multiplikationstheorem der  $K$ -Funktionen, Gl. (3.1-9), sofort folgt. Die Majorante

$$\begin{aligned} |s|^{2\nu} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{|1-s^2|^j}{2^j j!} \widehat{k}_{\nu+j}(0) &= \\ &= |s|^{2\nu} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{|1-s^2|^j}{2^j j!} 2^{\nu+j} \Gamma(\nu+j) (2\pi)^{-1/2} \\ &= 2^\nu |s|^{2\nu} \Gamma(\nu) (2\pi)^{-1/2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(\nu)_j}{j!} |1-s^2|^j \\ &= 2^\nu |s|^{2\nu} \Gamma(\nu) (2\pi)^{-1/2} {}_1F_0(\nu; |1-s^2|) \end{aligned} \quad (3.2-28)$$

konvergiert, falls  $|1 - s^2| < 1$  gilt. Also konvergiert für diese Werte von  $s$  auch die Reihe im Multiplikationstheorem (3.2-27) absolut und gleichmäßig.

Durch die Variablensubstitution  $t = 1 - s^2$  sieht man sofort, daß man als eine erzeugende Funktion der reduzierten Bessel-Funktionen wiederum eine reduzierte Bessel-Funktion wählen kann:

$$[1 - t]^{-\nu} \hat{k}_\nu([1 - t]^{1/2} z) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{t^j}{2^j j!} \hat{k}_{\nu+j}(z). \quad (3.2-29)$$

Eine andere Form des Multiplikationstheorems erhält man aus Gl. (3.2-27), wenn man zunächst die Ersetzung  $\nu \rightarrow -\nu$  vornimmt und dann Gl. (3.2-12) benutzt:

$$\hat{k}_\nu(sz) = z^{2\nu} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(1 - s^2)^j}{2^j j!} \hat{k}_{j-\nu}(z). \quad (3.2-30)$$

Wie die ursprüngliche Form (3.2-27) konvergiert die neue Form des Multiplikationstheorems für den Bereich  $|1 - s^2| < 1$ . Für  $s = 0$  ergibt sich daraus die interessante Beziehung

$$z^{-2\nu} = \frac{\pi^{1/2}}{2^{\nu-1/2} \Gamma(\nu)} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{2^j j!} \hat{k}_{j-\nu}(z). \quad (3.2-31)$$

Setzt man in der letzten Gleichung  $\nu = 1/2$ , so erhält man sofort die von Filter und Steinborn anders abgeleitete Beziehung (Filter und Steinborn 1978a, S. 83, Gl. (6.5))

$$\frac{1}{z} = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{2^j j!} \hat{k}_{j-1/2}(z). \quad (3.2-32)$$

Beide Darstellungen sind aufgrund ihrer langsamen Konvergenz eher zu analytischen Untersuchungen als zu numerischen Berechnungen geeignet.

### 3.2.7. Endliche Darstellungen anderer Funktionen

Eine Reihe anderer Funktionen kann als endliche Summe von reduzierten Bessel-Funktionen dargestellt werden. Dies wird im folgenden gezeigt.

Für das Produkt aus einer Potenz und einer reduzierten Bessel-Funktion gilt (Filter und Steinborn 1978a, S. 83, Gl. (6.1))

$$z^m \hat{k}_{n-1/2}(z) = \sum_{j \geq 0} 2^j \binom{m/2}{j} \left( \frac{1 - 2n - m}{2} \right)_j \hat{k}_{n+m-j-1/2}(z) \quad (3.2-33)$$

für  $n \in \mathbb{N}$  und  $m \in \{0, -1\} \cup \mathbb{N}$ . Die obere Summationsgrenze ist  $m/2$  für gerade  $m$  und  $n+(m-1)/2$  für ungerade  $m$  aufgrund des Verschwindens entweder des Binomialkoeffizienten oder des Pochhammer-Symbols.

Aus Gln. (3.2-33) und (3.2-9a) folgt für  $m = k-1$  und  $n = 1$ , daß man den Radialteil von skalaren Slater-Funktionen als endliche Summe von reduzierten Bessel-Funktionen schreiben kann (Steinborn und Filter 1975c, S. 276, Gl. (4.2)):

$$z^{k-1} e^{-z} = k! \sum_{j=\lfloor (k+1)/2 \rfloor}^k \frac{(-1)^{k-j}}{(2j-k)!(2k-2j)!!} \hat{k}_{j-1/2}(z). \quad (3.2-34)$$

Dies ist gewissermaßen die Umkehrung von Gl. (3.2-3a), die man auch als Darstellung einer reduzierten Bessel-Funktion als endliche Linearkombination von Radialteilen skalarer Slater-Funktionen auffassen kann. Unter Verwendung von Gl. (3.2-34) sieht man sofort, daß ganzzahlige Potenzen von  $z$  als endliche Linearkombination von Bessel-Polynomen  $\theta_n(z)$ , vgl. Gl. (3.2-4), dargestellt werden können (Grosswald 1978, S. 73, Gl. (9)).

Unter Verwendung der expliziten Darstellung (2.2-22) der verallgemeinerten Laguerre-Polynome als Summe über Potenzen kann man die Beziehung (Filter und Steinborn 1980, S. 2728, Gl. (3.15))

$$\frac{e^{-z}}{z} L_n^{(\alpha)}(2z) = \sum_{j=0}^n \frac{(-2)^j \Gamma(n+\alpha+j+1)}{j!(n-j)!\Gamma(\alpha+2j+1)} \hat{k}_{j-1/2}(z) \quad (3.2-35)$$

ableiten unter Verwendung von Gl. (3.2-34) und Vandermondes Theorem (Filter und Steinborn 1978a, S. 80, Gln. (2.11) und (2.12)). Gleichung (3.2-35) kann man verwenden, um mittels der Rekursion der verallgemeinerten Laguerre-Polynome (MOS, 241)

$$z L_n^{(\alpha+1)}(z) = (n+\alpha+1) L_n^{(\alpha)}(z) - (n+1) L_{n+1}^{(\alpha)}(z) \quad (3.2-36)$$

die folgende Relation abzuleiten (Filter und Steinborn 1980, S. 2728, Gl. (3.17); Weniger 1982, S. 45, Gl. (3.3-25)):

$$e^{-z} L_n^{(\alpha)}(2z) = (2n+\alpha+1) \sum_{j=0}^n \frac{(-2)^j \Gamma(n+\alpha+j+1)}{j!(n-j)!\Gamma(\alpha+2j+2)} \hat{k}_{j+1/2}(z). \quad (3.2-37)$$

Diese Gleichung ist mehr für analytische als für numerische Zwecke interessant: Wegen des alternierenden Vorzeichens wird die Beziehung für höhere Werte von  $n$  numerisch instabil (Weniger 1982, S. 45). Die letzte Gleichung und die Beziehung (3.2-35) wurden allerdings

schon benutzt (Weniger 1985), um Formeln für die Fourier-Transformierten von Lambda-Funktionen, Gl. (2.5-5), Coulomb-Sturmians, Gl. (2.5-6), und Biorthogonalfunktionen von Coulomb-Sturmians, Gl. (2.5-7), herzuleiten, die jeweils die Form eines Produktes eines verallgemeinerten Laguerre-Polynoms, einer Exponentialfunktion und einer Kugelfunktion haben.

Da man andererseits jedes verallgemeinerte Laguerre-Polynom mit festem oberem Index als endliche Summe von verallgemeinerten Laguerre-Polynomen mit einem beliebigen anderen, festen oberem Index schreiben kann (MOS, S. 249)

$$L_n^{(\alpha)}(x) = \sum_{j=0}^n \frac{(\alpha - \beta)_j}{j!} L_{n-j}^{(\beta)}(x), \quad (3.2-38)$$

lassen sich aufgrund der Darstellung (3.2-3d) reduzierte Bessel-Funktionen durch exponentialartige Funktionen vom Laguerre-Typ wie folgt ausdrücken:

$$\widehat{k}_{n+1/2}(z) = \frac{n!}{2^n} e^{-z} \sum_{j=0}^n (-1)^j \binom{2n + \alpha + 1}{n-j} L_j^{(\alpha)}(2z). \quad (3.2-39)$$

Dieses Ergebnis unterscheidet sich von in der Literatur (Filter und Steinborn 1980, S. 2728, Gl. (3.13); Weniger 1982, S. 45, Gl. (3.3-32)) angegebenen Resultaten um den Faktor  $(-1)^n$ . Das hier angegebene Resultat ist das richtige, wie man z.B. dadurch sieht, daß man Gl. (3.2-3d) für die Wahl  $\alpha = -2n - 1$  richtig zurückerhält.

Auf Produkte von reduzierten Bessel-Funktionen, die man auch durch endliche Summen von reduzierten Bessel-Funktionen darstellen kann, werden wir in einem eigenen Abschnitt eingehen wegen ihrer Bedeutung im Rahmen der Theorie der Molekülintegrale.

### 3.2.8. Integraldarstellungen

Wir kommen jetzt zu den Integraldarstellungen der reduzierten Bessel-Funktionen, die oben schon erwähnt wurden. Diese Darstellungen werden in späteren Abschnitten sehr wichtig sein.

Ausgehend von der Beziehung (ET1, S. 283, Gl. (40))

$$(p/a)^{\nu/2} K_{\nu} \left( 2a^{1/2} p^{1/2} \right) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} t^{-\nu-1} e^{-pt-a/t} dt \quad (3.2-40)$$

erhalten wir für  $2a^{1/2} = 1$  und  $z = p^{1/2} > 0$  die Gleichung

$$\widehat{k}_{\nu}(z) = \left( \frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} (2t)^{-\nu-1} e^{-z^2 t - 1/(4t)} dt. \quad (3.2-41)$$

Durch die Substitution  $t \rightarrow 1/(4t)$  wird daraus

$$\widehat{k}_\nu(z) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^\infty (2t)^{\nu-1} e^{-z^2/(4t)-t} dt. \quad (3.2-42)$$

Die erste dieser beiden Integraldarstellungen zeigt, daß bis auf einen numerischen Vorfaktor die reduzierte Bessel-Funktion  $\widehat{k}_\nu(\sqrt{p})$  die Laplace-Transformierte gemäß Gl. (2.4-2) der Funktion  $f_\nu(t) = e^{-1/(4t)}/(2t)^{\nu+1}$  ist. Man kann dies formal über  $\widehat{k}_\nu(\sqrt{p}) \propto \mathcal{L}f_\nu(p)$  ausdrücken.

Bemerkenswert ist auch, daß man die beiden Integraldarstellungen als lineare Abbildung von Potenzen auf reduzierte Bessel-Funktionen auffassen kann. Die Abbildung ist invertierbar, da die Laplace-Transformation diese Eigenschaft hat. Diese Beobachtung kann man ausnutzen, um gegebene Funktionen in Reihen nach reduzierten Bessel-Funktionen zu entwickeln (Filter und Steinborn 1978a, Abschnitt 5; Weniger 1982, Anhang D). Man muß zu einer gegebenen Funktion  $f$  die inverse Laplace-Transformierte ermitteln, einen Faktor – im wesentlichen eine Exponentialfunktion – abspalten und den Rest in eine Potenzreihe in  $1/t$  entwickeln. Aus den Koeffizienten der Potenzreihe erhält man dann auf einfache Weise die gesuchten Entwicklungskoeffizienten.

Vom numerischen Standpunkt aus ist bemerkenswert, daß die Integranden der beiden Integraldarstellungen am Rand des Integrationsintervalles mitsamt allen Ableitungen exponentiell verschwinden. Aufgrund der Euler-MacLaurin'schen Summenformel (DR, S. 136, Gl. (2.9.14)) ist daher zu erwarten, daß die Integrale mittels einer Trapezformel gut zu berechnen sind. Man sollte in diesem Zusammenhang beachten, daß ein ähnliches Verhalten des Integranden bei der IMT-Regel (DR, S. 142-144) erst durch eine Koordinatentransformation erzwungen wird: Diese könnte hier entfallen. Das einzige Problem dabei ist, daß ein unendliches Integrationsgebiet vorliegt, man also die Konvergenz der Trapezregel sowohl hinsichtlich Maschenweite des Quadraturgitters als auch bezüglich der oberen Integrationsgrenze auszutesten hat. Dieses Problem kann man allerdings durch eine einfache Koordinatentransformation (Homeier und Steinborn 1990a, Gl. (2.9))

$$t = \xi \frac{1+u}{1-u}, \quad u \in [-1, 1], \quad \xi \in (0, \infty) \quad (3.2-43)$$

des halbumendlichen  $t$ -Intervalles auf das endliche Intervall  $[-1, 1]$  lösen: Das exponentielle Verschwinden des Integranden an den Integrationsgrenzen bleibt auch nach der Koordinatentransformation erhalten.

### 3.2.9. Fourier-Transformation

Wir wollen jetzt die Integraldarstellung (3.2-42) verwenden, um die Fourier-Transformierte der reduzierten Bessel-Funktionen zu berechnen. Dazu betrachten wir etwas allgemeiner Funktionen

$$\kappa_\nu(A, \alpha; \mathbf{r}) = \widehat{k}_\nu \left( (A^2 + \alpha^2 r^2)^{1/2} \right) \quad (3.2-44)$$

im  $d$ -dimensionalen Raum. Mit Gl. (2.4-1b) erhalten wir nach Einsetzen der Integraldarstellung (3.2-42) und Vertauschen der Integrationsreihenfolge ein inneres Integral, in dem die Fourier-Transformierte einer Gauß-Funktion auftaucht.

$$\begin{aligned} \bar{\kappa}_\nu(A, \alpha; \mathbf{p}) &= (2\pi)^{-d/2} \int e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \kappa_\nu(A, \alpha; \mathbf{r}) d^d r \\ &= \left( \frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^\infty dt (2t)^{\nu-1} e^{-A^2/(4t)-t} \left[ (2\pi)^{-d/2} \int e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} e^{-\alpha^2 r^2/(4t)} d^d r \right] \end{aligned} \quad (3.2-45)$$

Das innere Integral läßt sich demnach problemlos ausführen. Es ergibt sich, daß man das entstehende eindimensionale Integral wieder mittels Gl. (3.2-42) als reduzierte Bessel-Funktion schreiben kann. Auf diese Weise folgt

$$\bar{\kappa}_\nu(A, \alpha; \mathbf{p}) = \frac{\alpha^{2\nu}}{(p^2 + \alpha^2)^{\nu+d/2}} \widehat{k}_{\nu+d/2} \left( A(1 + p^2/\alpha^2)^{1/2} \right) = \frac{\alpha^{2\nu}}{(p^2 + \alpha^2)^{\nu+d/2}} \kappa_{\nu+d/2}(A, A/\alpha; \mathbf{p}) \quad (3.2-46a)$$

$$= \alpha^{-d} A^{2\nu+d} \widehat{k}_{-\nu-d/2} \left( A(1 + p^2/\alpha^2)^{1/2} \right) = \alpha^{-d} A^{2\nu+d} \kappa_{-\nu-d/2}(A, A/\alpha; \mathbf{p}). \quad (3.2-46b)$$

Man sieht also aus der zweiten Zeile, daß die Klasse der durch Gl. (3.2-44) gegebenen Funktionen bis auf konstante Faktoren durch die Fourier-Transformation in sich abgebildet wird, falls  $A \neq 0$  gilt. Aus der ersten Zeile ergibt sich andererseits, daß die Fourier-Transformierte für  $A = 0$  besonders einfach wird:

$$(2\pi)^{-d/2} \int e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \widehat{k}_\nu(\alpha r) d^d r = \frac{\alpha^{2\nu}}{(p^2 + \alpha^2)^{\nu+d/2}} \widehat{k}_{\nu+d/2}(0). \quad (3.2-47)$$

Besonders wichtig ist natürlich der Fall  $d = 3$ . Dann ergeben sich die Beziehungen

$$\bar{\kappa}_\nu(A, \alpha; \mathbf{p}) = \frac{\alpha^{2\nu}}{(p^2 + \alpha^2)^{\nu+3/2}} \widehat{k}_{\nu+3/2} \left( A(1 + p^2/\alpha^2)^{1/2} \right) = \frac{\alpha^{2\nu}}{(p^2 + \alpha^2)^{\nu+3/2}} \kappa_{\nu+3/2}(A, A/\alpha; \mathbf{p}) \quad (3.2-48a)$$

$$= \alpha^{-3} A^{2\nu+3} \widehat{k}_{-\nu-3/2} \left( A(1 + p^2/\alpha^2)^{1/2} \right) = \alpha^{-3} A^{2\nu+3} \kappa_{-\nu-3/2}(A, A/\alpha; \mathbf{p}) \quad (3.2-48b)$$



sowie

$$(2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \widehat{k}_\nu(\alpha r) d^3r = \frac{\alpha^{2\nu}}{(p^2 + \alpha^2)^{\nu+3/2}} \widehat{k}_{\nu+3/2}(0). \quad (3.2-49)$$

Betrachtet man nun noch halbzahlige Indizes  $\nu = n - 1/2$ , so folgt

$$(2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \widetilde{k}_{n-1/2}(\alpha r) d^3r = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\alpha^{2n-1}}{(p^2 + \alpha^2)^{n+1}}. \quad (3.2-50)$$

Wir werden später sehen, daß dieses Resultat zu bekannten Ergebnissen für die Fourier-Transformierte von skalaren  $B$ -Funktionen äquivalent ist.

### 3.3. Produkte von reduzierten Bessel-Funktionen

Wie sich später genauer zeigen wird, spielen ein- und zweizentrig Produkte von Basisfunktionen eine wichtige Rolle als Bausteine von mehrzentrigen Molekülintegralen. In diesem Abschnitt werden daher teils bekannte, teils neue Darstellungen für Produkte von reduzierten Bessel-Funktionen zusammengestellt.

#### 3.3.1. Einzentrige Produkte zweier reduzierter Bessel-Funktionen

Wir behandeln zunächst einzentrige Produkte. Hier ist folgende Darstellung bekannt (Filter und Steinborn 1978a, S. 83, Gln. (6.8) und (6.9))

$$\widehat{k}_{m+1/2}(\alpha r) \widehat{k}_{n+1/2}(\beta r) = \sum_{j=0}^{m+n} C_j^{m,n}(\alpha, \beta) \widehat{k}_{j+1/2}((\alpha + \beta)r), \quad (3.3-1a)$$

$$C_j^{m,n}(\alpha, \beta) = (-1)^j 2^{j-m-n} \sum_{k=j}^{\min(m+n, 2j+1)} \frac{(k+1)!}{(k-j)!(2j+1-k)!} \left[ \frac{-\alpha}{\alpha + \beta} \right]^k \Pi_k^{m,n}(\beta/\alpha), \quad (3.3-1b)$$

$$\Pi_k^{m,n}(x) = \sum_{\ell=\max(0, k-m)}^{\min(k, n)} \frac{(2m-k+\ell)!(2n-\ell)!}{\ell!(k-\ell)!(m-k+\ell)!(n-\ell)!} x^\ell. \quad (3.3-1c)$$

Durch Einsetzen der zweiten und der dritten in die erste Zeile sieht man, daß man mit diesen Beziehungen das Produkt zweier reduzierter Bessel-Funktionen mit verschiedenen Argumenten als eine dreifache, endliche Summe über reduzierte Bessel-Funktionen mit der Summe der Argumente als Argument schreiben kann. Diese Beziehungen sind relativ kompliziert.

Wie man sich leicht klarmacht, ist die Auswertung der Summe in Gleichung (3.3-1c) numerisch für  $x > 0$  völlig stabil, da nur positive Terme aufsummiert werden. In den anderen beiden Summen treten allerdings alternierende Vorzeichen auf, so daß mit Stellenverlusten zu rechnen ist.

Um alle benötigten Koeffizienten  $\{C_j^{m,n}(\alpha, \beta) : 0 \leq j \leq m+n\}$  mittels Gl. (3.3-1b) zu berechnen, scheint es am besten zu sein, den ganzen String  $\{\Pi_k^{m,n}(\beta/\alpha) : 0 \leq k \leq m+n\}$  vorher zu berechnen und abzuspeichern.

Statt Gl. (3.3-1b) direkt zu verwenden, kann man auch folgende Beobachtung ausnutzen: Mit einer einfachen Indexttransformation folgt aus Gl. (3.3-1b) die Gleichung

$$C_j^{m,n}(\alpha, \beta) = \frac{(-1)^{j+1} 2^{j-m-n}}{(j+1)!} \times \sum_{k=0}^{\min(m+n-j, j+1)} (-1)^{j+1-k} \binom{j+1}{k} \left\{ (k+j+1)! \left[ \frac{\alpha}{\alpha+\beta} \right]^{k+j} \Pi_{k+j}^{m,n}(\beta/\alpha) \right\}. \quad (3.3-2)$$

Vergleicht man das mit der  $(j+1)$ -ten Potenz des Differenzenoperators  $\Delta_j$ , definiert durch  $\Delta_j f(j) = f(j+1) - f(j)$ ,

$$[\Delta_j]^{j+1} f(j) = \sum_{k=0}^{j+1} (-1)^{j+1-k} \binom{j+1}{k} f(j+k), \quad (3.3-3)$$

so erhält man das Resultat

$$C_j^{m,n}(\alpha, \beta) = (-1)^{j+1} 2^{j-m-n} \frac{1}{(j+1)!} [\Delta_j]^{j+1} \mathcal{P}_j^{m,n}(\alpha, \beta), \quad (3.3-4)$$

das zeigt, daß die Koeffizienten als  $(j+1)$ -te Differenzen der Größen

$$\mathcal{P}_j^{m,n}(\alpha, \beta) = \begin{cases} (j+1)! \left[ \frac{\alpha}{\alpha+\beta} \right]^j \Pi_j^{m,n}(\beta/\alpha) & \text{für } 0 \leq j \leq m+n \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.3-5)$$

dargestellt werden können. Dies zeigt, daß bei der numerischen Berechnung der Koeffizienten möglicherweise Instabilitäten auftreten können.

Die Formeln in Gl. (3.3-1) können hergeleitet werden, indem man mittels Gl. (3.2-3a) die beiden reduzierten Bessel-Funktionen als endliche Summen von skalaren Slater-Funktionen

$$\sigma_j(z) = z^{j-1} e^{-z} \quad (3.3-6)$$

ausdrückt, und dann jeweils Produkte von skalaren Slater-Funktionen über

$$(\alpha r)^{m-1} e^{-\alpha r} (\beta r)^{n-1} e^{-\beta r} = \frac{\alpha^{m-1} \beta^{n-1}}{(\alpha + \beta)^{m+n-2}} ((\alpha + \beta)r)^{m+n-2} e^{-(\alpha + \beta)r} \quad (3.3-7)$$

als eine skalare Slater-Funktion vom Summenargument ausdrückt. Man erhält so

$$\widehat{k}_{m+1/2}(\alpha r) \widehat{k}_{n+1/2}(\beta r) = \sum_{j=0}^{m+n} \sigma_{j+1} ((\alpha + \beta)r) \frac{2^{j-m-n} \alpha^j}{(\alpha + \beta)^j} \Pi_j^{m,n}(\beta/\alpha). \quad (3.3-8)$$

Schließlich ersetzt man die skalaren Slater-Funktionen via Gl. (3.2-34) durch reduzierte Bessel-Funktionen und erhält so Gl. (3.3-1).

### 3.3.2. Andere einzentrige Produkte

Analog zur Ableitung der Darstellung (3.3-1), die im letzten Abschnitt beschrieben wurde, soll jetzt eine Darstellung der Form

$$r^{2\ell} \widehat{k}_{m+1/2}(\alpha r) \widehat{k}_{n+1/2}(\beta r) = \sum_{j=0}^{m+n+\ell} C_j^{m,n,\ell}(\alpha, \beta) \widehat{k}_{j+\ell+1/2}((\alpha + \beta)r) \quad (3.3-9)$$

hergeleitet werden. Die linke Seite der letzten Gleichung tritt auf, wenn man ein Produkt zweier nichtskalärer  $B$ -Funktionen am gleichen Zentrum linearisieren will, wie wir später sehen werden. Nach Abspaltung der Exponentialfunktionen steht auf beiden Seiten von Gl. (3.3-9) ein Polynom vom Grade  $m + n + 2\ell$  in  $r$ . Wir setzen nun auf der linken Seite für die beiden reduzierten Bessel-Funktionen ihre Darstellungen (3.2-3a) ein und erhalten

$$\begin{aligned} r^{2\ell} \widehat{k}_{m+1/2}(\alpha r) \widehat{k}_{n+1/2}(\beta r) &= \\ &= 2^{-m-n} \sum_{j=0}^m \sum_{k=0}^n \frac{(m+j)!}{j!(m-j)!} \frac{(n+k)!}{k!(n-k)!} \frac{(2\alpha)^{m-j} (2\beta)^{n-k}}{(\alpha + \beta)^{m+n-j-k+2\ell}} \times \\ &\quad \times [(\alpha + \beta)r]^{m+n-j-k+2\ell} e^{-(\alpha + \beta)r}. \end{aligned} \quad (3.3-10)$$

Jetzt kann man Gl. (3.2-34) verwenden. Nach Umkehrung der Summationsreihenfolge und Indextransformationen  $j = m - \mu$ ,  $k = n - \nu$  ergibt sich

$$\begin{aligned} r^{2\ell} \widehat{k}_{m+1/2}(\alpha r) \widehat{k}_{n+1/2}(\beta r) &= 2^{-m-n} \sum_{\lambda=0}^{m+n+\ell} \widehat{k}_{\lambda+\ell+1/2}((\alpha + \beta)r) \times \\ &\times \sum_{\mu=0}^m \sum_{\nu=0}^n \frac{(2m-\mu)!}{(m-\mu)!\mu!} \frac{(2n-\nu)!}{(n-\nu)!\nu!} \frac{(2\alpha)^\mu (2\beta)^\nu}{(\alpha + \beta)^{\mu+\nu+2\ell}} \times \\ &\times (\mu + \nu + 2\ell + 1)! \frac{(-1)^{\mu+\nu-\lambda+\ell}}{(2\lambda + 1 - (\mu + \nu))! (2(\mu + \nu + \ell - \lambda))!}. \end{aligned} \quad (3.3-11)$$

Nach einer weiteren Indextransformation  $k = \mu + \nu$  kann man Gl. (3.3-1c) verwenden und erhält nach einigen Umformungen das Resultat

$$\begin{aligned} r^{2\ell} \widehat{k}_{m+1/2}(\alpha r) \widehat{k}_{n+1/2}(\beta r) &= \\ &= \frac{(-1)^\ell 2^{-m-n-\ell}}{(\alpha + \beta)^{2\ell}} \sum_{j=0}^{m+n+\ell} \widehat{k}_{j+\ell+1/2}((\alpha + \beta)r) \times \\ &\times (-2)^j \sum_{k=\max(0, j-\ell)}^{\min(m+n, 2j+1)} \frac{(k+2\ell+1)!}{(k+\ell-j)!(2j+1-k)!} \left[ \frac{-\alpha}{\alpha + \beta} \right]^k \Pi_k^{m,n}(\beta/\alpha) \end{aligned} \quad (3.3-12)$$

Dies ist von der Form der Gl. (3.3-9), wenn man

$$\begin{aligned} C_j^{m,n,\ell}(\alpha, \beta) &= \\ &= \frac{(-1)^{\ell+j} 2^{j-m-n-\ell}}{(\alpha + \beta)^{2\ell}} \sum_{k=\max(0, j-\ell)}^{\min(m+n, 2j+1)} \frac{(k+2\ell+1)!}{(k+\ell-j)!(2j+1-k)!} \left[ \frac{-\alpha}{\alpha + \beta} \right]^k \Pi_k^{m,n}(\beta/\alpha) \end{aligned} \quad (3.3-13)$$

setzt.

Dies kann man analog zum Fall  $\ell = 0$  auf die Form

$$C_j^{m,n,\ell}(\alpha, \beta) = \frac{(-1)^{j+1+\ell} 2^{j-m-n-\ell}}{(\alpha + \beta)^{2\ell} (j+1+\ell)!} [\Delta_j]^{j+1+\ell} \frac{(j+\ell+1)!}{(j-\ell+1)!} \mathcal{P}_{j-\ell}^{m,n}(\alpha, \beta) \quad (3.3-14)$$

bringen, wenn man Gl. (3.3-3) verwendet. Auch hier kann man also die Koeffizienten als höhere Differenzen von Größen darstellen, die eng mit den in Gl. (3.3-5) definierten Ausdrücken zusammenhängen.

Schließlich soll noch eine einfache Rekursion für die  $C$ -Koeffizienten angegeben werden. Multipliziert man die Definitionsgleichung (3.3-9) auf beiden Seiten mit  $r^2$ , so kann man zunächst die Gleichung wiederum erhalten, allerdings mit einem um eins erhöhten Wert von  $\ell$ . Andererseits kann man aber auch mit Hilfe der Rekursion (3.2-8a) die Potenz in die reduzierten Bessel-Funktionen absorbieren. Einfache Umformungen führen dann auf die Relation

$$C_{j-1}^{m,n,\ell}(\alpha, \beta) = (\alpha + \beta)^2 C_j^{m,n,\ell+1}(\alpha, \beta) + (2j + 2\ell + 3) C_j^{m,n,\ell}(\alpha, \beta). \quad (3.3-15)$$

Diese Beziehung ist stets richtig, wenn man definiert, daß  $C_j^{m,n,\ell}(\alpha, \beta) = 0$  gilt, wenn  $0 \leq j \leq m+n+\ell$  nicht erfüllt ist. Die numerische Stabilität dieser zweidimensionalen Rekursion hängt vom Vorzeichenmuster der Koeffizienten ab und sollte numerisch untersucht werden. Startwerte kann man mit Gl. (3.3-13) berechnen.

Man kann einzentrigte Produkte von reduzierten Bessel-Funktionen nicht nur linearisieren, sondern auch direkt mittels Rekursionen behandeln. Dazu definieren wir

$$P_{m,n}^{\ell}(\alpha, \beta, r) = r^{2\ell} \widehat{k}_{m+1/2}(\alpha r) \widehat{k}_{n+1/2}(\beta r). \quad (3.3-16)$$

Mittels der Rekursion (3.2-8a) der reduzierten Bessel-Funktionen kann man leicht über die Betrachtung von  $r^2 P_{m,n}^{\ell}(\alpha, \beta, r)$  die folgenden beiden Rekursionsbeziehungen herleiten:

$$\begin{aligned} \alpha^{-2} \left[ P_{m+2,n}^{\ell}(\alpha, \beta, r) - (2m+3) P_{m+1,n}^{\ell}(\alpha, \beta, r) \right] = \\ = \beta^{-2} \left[ P_{m,n+2}^{\ell}(\alpha, \beta, r) - (2n+3) P_{m,n+1}^{\ell}(\alpha, \beta, r) \right], \end{aligned} \quad (3.3-17)$$

$$P_{m+2,n}^{\ell}(\alpha, \beta, r) = \alpha^2 P_{m,n}^{\ell+1}(\alpha, \beta, r) + (2m+3) P_{m+1,n}^{\ell}(\alpha, \beta, r). \quad (3.3-18)$$

Diese Rekursionen können sofort auf Integrale übertragen werden, die die entsprechenden einzentrigten Dichten enthalten. Dazu definieren wir

$$Q_{m,n}^{\ell}(\alpha, \beta)[f] = \int_0^{\infty} f(r) P_{m,n}^{\ell}(\alpha, \beta, r) r^2 dr. \quad (3.3-19)$$

Es folgt unmittelbar

$$\begin{aligned} \alpha^{-2} \left[ Q_{m+2,n}^{\ell}(\alpha, \beta)[f] - (2m+3) Q_{m+1,n}^{\ell}(\alpha, \beta)[f] \right] = \\ = \beta^{-2} \left[ Q_{m,n+2}^{\ell}(\alpha, \beta)[f] - (2n+3) Q_{m,n+1}^{\ell}(\alpha, \beta)[f] \right], \end{aligned} \quad (3.3-20)$$

$$Q_{m+2,n}^{\ell}(\alpha, \beta)[f] = \alpha^2 Q_{m,n}^{\ell+1}(\alpha, \beta)[f] + (2m+3) Q_{m+1,n}^{\ell}(\alpha, \beta)[f]. \quad (3.3-21)$$

Die Stabilität dieser Rekursionen ist nicht ohne weiteres klar. Wahrscheinlich sind die beiden mit drei Termen stabil, wenn man sie in Richtung wachsender  $m$  verwendet, vorausgesetzt, alle Terme sind positiv wie in Gl. (3.3-18). Denn dann werden nur positive Terme addiert, was numerisch stabil sein dürfte. Die Stabilität der beiden Rekursionen mit vier Termen bleibt numerisch zu untersuchen. Inwieweit die obigen Rekursionen anwendbar sind, hängt natürlich auch davon ab, ob und wie gut man geeignete Startwerte berechnen kann.

### 3.3.3. Zweizentrigte Produkte

Wir behandeln im folgenden Darstellungen für Produkte von zwei reduzierten Bessel-Funktionen an verschiedenen Zentren.

Wenn man die Integraldarstellung (3.2-42) für beide reduzierte Bessel-Funktionen in einem Produkt verwendet, erhält man

$$\widehat{k}_\mu(u) \widehat{k}_\nu(v) = \left(\frac{2}{\pi}\right) \int_0^\infty \int_0^\infty (2x)^{\mu-1} e^{-u^2/(4x)-x} (2y)^{\nu-1} e^{-v^2/(4y)-y} dx dy. \quad (3.3-22)$$

In diesem Doppelintegral kann man jetzt die Substitution  $x = st$ ,  $y = s(1-t)$  vornehmen:

$$\widehat{k}_\mu(u) \widehat{k}_\nu(v) = \left(\frac{1}{\pi}\right) \int_0^1 t^{\mu-1} (1-t)^{\nu-1} \left[ \int_0^\infty (2s)^{\mu+\nu-1} \exp\left(-\frac{u^2/t + v^2/(1-t)}{4s} - s\right) ds \right] dt. \quad (3.3-23)$$

Offensichtlich läßt sich das innere  $s$ -Integral wiederum mittels Gl. (3.2-42) ausführen. Als Resultat ergibt sich die folgende eindimensionale Integraldarstellung für ein beliebiges Produkt zweier reduzierter Bessel-Funktionen mit positiven Argumenten:

$$\widehat{k}_\mu(u) \widehat{k}_\nu(v) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \int_0^1 t^{\mu-1} (1-t)^{\nu-1} \widehat{k}_{\mu+\nu} \left( \sqrt{\frac{u^2}{t} + \frac{v^2}{1-t}} \right) dt. \quad (3.3-24)$$

Diese Darstellung kann man übrigens auch erhalten – wenn auch erst nach etwas längerer Rechnung – wenn man von der Integraldarstellung (3.2-41) statt von Gl. (3.2-42) ausgeht. Zu bemerken ist, daß die Indizes der reduzierten Bessel-Funktionen summiert werden, um den Index der reduzierten Bessel-Funktion im Integranden zu erhalten. Sind also  $\mu = m + 1/2$  und  $\nu = n + 1/2$  halbzahlig, so ist der Index der inneren reduzierten Bessel-Funktion, was für die Berechnung durchaus eine Rolle spielt, vgl. Abschnitt 3.2. Dort hatten wir festgestellt, daß zur Berechnung von reduzierten Bessel-Funktionen mit ganzzahligen Indizes spezielle NAG-Routinen verwandt werden können. Stehen diese Routinen zur Verfügung, ist die Berechnung von reduzierten Bessel-Funktionen mit ganzzahligen Indizes unproblematisch. Anderenfalls kann man aber auch die Integraldarstellungen (3.2-41), (3.2-42) oder sogar Gl. (3.3-24) für  $\mu = m$  und  $\nu = 1/2$  benutzen, um sich die benötigten Startwerte für die Rekursion zu verschaffen.

Auch für die Integraldarstellung (3.3-24) sollte eine Trapezformel gute Quadraturergebnisse liefern, da wiederum der Integrand an den Rändern des Integrationsintervalles exponentiell verschwindet. Das Problem des unendlichen Integrationsintervalles tritt gar nicht erst auf; vgl. hierzu die Diskussion nach Gl. (3.2-42).

Die Integraldarstellung (3.3-24) kann man verwenden, um ein zweizentriges Produkt von reduzierten Bessel-Funktionen als eindimensionales Integral über reduzierte Bessel-Funktionen zu schreiben, die an Punkten der Verbindungsachse der beiden ursprünglichen Zentren zentriert sind. Dies wird im folgenden dargestellt.

Setzt man in Gl. (3.3-24)  $u = \alpha|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|$  und  $v = \beta|\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|$ , so erhält man unter der Quadratwurzel im Argument der reduzierten Bessel-Funktion des Integranden eine quadratische Form, die man mittels quadratischer Ergänzung umformt:

$$A|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|^2 + B|\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|^2 = (A + B) \left( \mathbf{r} - \frac{A\mathbf{R}_1 + B\mathbf{R}_2}{A + B} \right)^2 + \frac{AB}{A + B} (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)^2. \quad (3.3-25)$$

Setzt man zur Abkürzung

$$\mathcal{R}_{21}(t) = \frac{\alpha^2(1-t)\mathbf{R}_1 + \beta^2 t \mathbf{R}_2}{\alpha^2(1-t) + \beta^2 t} \quad (3.3-26)$$

und

$$\mathbf{R}_{21} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1, \quad R_{21} = |\mathbf{R}_{21}|, \quad (3.3-27)$$

so folgt das Resultat

$$\begin{aligned} \hat{k}_\mu(\alpha|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|) \hat{k}_\nu(\beta|\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|) &= \left( \frac{1}{2\pi} \right)^{1/2} \times \\ &\int_0^1 t^{\mu-1} (1-t)^{\nu-1} \hat{k}_{\mu+\nu} \left( \sqrt{\left( \frac{\alpha^2}{t} + \frac{\beta^2}{1-t} \right) (\mathbf{r} - \mathcal{R}_{21}(t))^2 + \frac{\alpha^2 \beta^2}{\alpha^2(1-t) + \beta^2 t} R_{21}^2} \right) dt. \end{aligned} \quad (3.3-28)$$

Zu bemerken ist, daß im Integranden eine  $\kappa$ -Funktion gemäß Gl. (3.2-44) steht, die an einer Stelle zwischen den Zentren der beiden reduzierten Bessel-Funktionen zentriert ist. Dies ist im Rahmen der Fourier-Transformationsmethode wichtig, da die Fourier-Transformierten (3.2-47) der  $\kappa$ -Funktionen ebenfalls relativ einfache Funktionen sind.

Die neue Darstellung (3.3-28) kann man anstelle von Additionstheoremen verwenden, um Molekülintegrale auf andere mit weniger Zentren zurückzuführen. Dies wird in späteren Abschnitten gezeigt.

Eine rekursive Behandlung von zweizentrigten Dichten von reduzierten Bessel-Funktionen führt auf anisotrope Funktionen und sollte daher erst nach deren Einführung behandelt werden. Hierzu sei auf Anhang D verwiesen.

### 3.4. B-Funktionen

In diesem Abschnitt werden Eigenschaften der als anisotrope Verallgemeinerung der reduzierten Bessel-Funktionen eingeführten  $B$ -Funktionen zusammengestellt. Dabei wird zunächst auf die Eignung von  $B$ -Funktionen als Basissatz, also ihre Approximationseigenschaften, eingegangen. Dann werden weitere Eigenschaften von  $B$ -Funktionen angegeben.

#### 3.4.1. Definition

Unnormierte  $B$ -Funktionen kann man für  $n + \ell \geq 0$  folgendermaßen definieren (Filter und Steinborn 1978b, S. 2, Gl. (2.14)):

$$B_{n,\ell}^m(\alpha, r) = \left[ 2^{n+\ell}(n+\ell)! \right]^{-1} \hat{k}_{n-1/2}(\alpha r) \mathcal{Y}_\ell^m(\alpha r). \quad (3.4-1)$$

Für  $-\ell \leq n \leq 0$  handelt es sich dann bei den  $B$ -Funktionen um temperierte Distributionen, die im allgemeinen weder absolut summierbar noch quadratintegabel sind (Weniger und Steinborn 1983c, S. 2562). Für  $n < -\ell$  kann man  $B$ -Funktionen über die Beziehung (Weniger und Steinborn 1983c, S. 2562, Gl. (6.20))

$$B_{-\ell-k,\ell}^m(\alpha, r) = (-1)^k 4\pi \alpha^{-\ell-3} [1 - \alpha^{-2} \nabla^2]^{k-1} \mathcal{Y}_\ell^m(\nabla) \delta^3(r) \quad (3.4-2)$$

für  $k \in \mathbb{N}$  als Ableitungen der dreidimensionalen Delta-Funktion definieren. Wegen des in der letzten Gleichung auftretenden sogenannten sphärischen Tensorgradienten  $\mathcal{Y}_\ell^m(\nabla)$  siehe Anhang B. Aufgrund dieser Definition ist klar, daß es sich für diese Werte von  $n$  bei den  $B$ -Funktionen um Distributionen handelt. Die Definition ist sinnvoll, da sie die natürliche Extension von bestimmten Differentiationsbeziehungen in diesen Bereich von  $n$  ermöglicht. Auf diese Beziehungen wird weiter unten eingegangen. Außerdem ist die Definition konsistent mit der ebenfalls weiter unten zu besprechenden Form der Fourier-Transformierten der  $B$ -Funktionen: Im Fourier-Raum kann man für alle Werte von  $n$  ein und dieselbe Beziehung verwenden (Weniger und Steinborn 1983c, S. 2562).

Will man normierte Funktionen verwenden, so kann man den Normierungsfaktor über die Relation (Weniger 1982, S.80, Gl. (5.1-13))

$$S_{n,\ell,m}^{n,\ell,m}(\alpha, \alpha, 0) = \frac{(1/2)_{2n+\ell}(1/2)_{\ell+1}}{\alpha^3(2n+2\ell+1)!} \quad (3.4-3)$$

für das einzentriges Überlappungsintegral zweier gleicher  $B$ -Funktionen bestimmen. Es ergeben sich für  $n \geq 1$  die normierten  $B$ -Funktionen (Homeier und Steinborn 1990b, Gln. (16), (17)):

$$\hat{B}_{n,\ell}^m(\alpha, r) = \alpha^{3/2} \mathcal{N}_{n,\ell} B_{n,\ell}^m(\alpha, r), \quad (3.4-4a)$$



$$\mathcal{N}_{n,\ell} = \left[ \frac{(2n + 2\ell + 1)!}{(\frac{1}{2})_{2n+\ell}(\frac{1}{2})_{\ell+1}} \right]^{1/2}. \quad (3.4-4b)$$

Solange  $\nu + \ell + 3/2$  nicht verschwindet oder eine negative, ganze Zahl ist, kann man die Definition der  $B$ -Funktionen auch auf  $\nu \in \mathbb{C}$  verallgemeinern (Weniger und Steinborn 1983a, S. 6122, Gl. (2.10)):

$$B_{\nu+1/2,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) = [2^{\nu+\ell+1/2} \Gamma(\nu + \ell + 3/2)]^{-1} \hat{k}_\nu(\alpha \mathbf{r}) \mathcal{Y}_\ell^m(\alpha \mathbf{r}). \quad (3.4-5)$$

Die obige Einschränkung bezüglich der Wahl von  $\nu$  ist nötig, damit die Pole der auftretenden Gamma-Funktion vermieden werden. Bei dieser sehr allgemeinen Definition sollte man aber gleich bedenken, daß die dann auftretenden reduzierten Bessel-Funktionen u.U. nur unter großem Aufwand zu berechnen sind, nämlich dann, wenn die reduzierten Bessel-Funktionen nicht ganz- oder halbzahlige Indizes haben.

### 3.4.2. Approximationseigenschaften

Normierte und unnormierte  $B$ -Funktionen lassen sich als Basissatz verwenden. Für die Qualität der erzielten Ergebnisse sind die Approximationseigenschaften entscheidend. Diese werden im folgenden besprochen.

Um Aussagen über die allgemeinen Approximationseigenschaften der  $B$ -Funktionen in quantenchemischen Rechnungen zu erhalten, kann man ausgehen von bekannten Approximationseigenschaften der Slater-Funktionen. Aufbauend auf eine Arbeit von Klahn und Bingel (Klahn und Bingel 1977b) konnte Weniger zeigen, daß  $B$ -Funktionen die folgenden Eigenschaften haben (Weniger 1982, Abschnitt 4.3.):

- $B$ -Funktionen mit  $n \geq 1$  gehören dem Sobolew-Raum  $W_2^{(2)}(\mathbb{R}^3)$  an, also auch dem Sobolew-Raum  $W_2^{(1)}(\mathbb{R}^3)$ , und damit erst recht dem Hilbert-Raum  $L_2(\mathbb{R}^3)$ . Im Rahmen eines LCAO-Ansatzes kann man also die Funktionen mit  $n \geq 1$  verwenden. Ferner sind die  $B$ -Funktionen für diese Werte von  $n$  absolut summierbar, also Elemente des Banach-Raumes  $L_1(\mathbb{R}^3)$ .
- Der Basissatz

$$\{B_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) : 1 \leq n < \infty, 0 \leq \ell < \infty, |m| \leq \ell\} \quad (3.4-6)$$

ist vollständig im Sobolew-Raum  $W_2^{(2)}(\mathbb{R}^3)$ , also auch im Sobolew-Raum  $W_2^{(1)}(\mathbb{R}^3)$ , und damit erst recht im Hilbert-Raum  $L_2(\mathbb{R}^3)$ , für  $\alpha > 0$ .

- Für festes  $N \in \mathbb{N}$  ist der Basissatz

$$\{B_{N,\ell}^m(\alpha_{n,\ell}, \mathbf{r}) : 1 \leq n < \infty, 0 \leq \ell < \infty, |m| \leq \ell\} \quad (3.4-7)$$

vollständig im Sobolew-Raum  $W_2^{(2)}(\mathbb{R}^3)$ , also auch im Sobolew-Raum  $W_2^{(1)}(\mathbb{R}^3)$ , und damit erst recht im Hilbert-Raum  $L_2(\mathbb{R}^3)$ , falls die positiven Folgen  $\{\alpha_{n,\ell}\}_{n=1}^\infty$  für alle  $\ell \geq 0$  endliche positive Häufungspunkte besitzen.

Damit ist gewährleistet, daß für diese Basissätze das Ritz'sche Variationsverfahren im Rahmen der LCAO-SCF-Methode sowie nachfolgende CI-Verfahren konvergieren (Klahn und Bingel 1977a, S. 19-22; Weniger 1982, S. 72).

Direkt aus der Definition bzw. aus der sich mit Gl. (3.2-2) ergebenden Darstellung (vgl. auch Weniger 1982, S. 53, Gl. (3.4-31))

$$B_{n,\ell}^m(\alpha, r) = [(n+1)\ell]^{-1} \tilde{k}_{n-1/2}(\alpha r) \mathcal{Y}_\ell^m(\alpha r/2) \quad (3.4-8)$$

folgt, daß es sich bei den  $B$ -Funktionen um sphärische Tensoren handelt. Das heißt, daß diese Funktionen das gleiche Verhalten unter Drehungen zeigen, wie die Kugel- und die Kugelflächenfunktionen, vgl. Gln. (2.2-27) und (2.2-28): Der Winkelanteil ist eine Kugelflächenfunktion. Aus dieser Tatsache folgt ferner, daß es sich für  $m \neq 0$  um komplexwertige Funktionen handelt. Als Folgerung sind auch die Molekülintegrale mit  $B$ -Funktionen im allgemeinen komplexe Zahlen.

Außerdem zeigen  $B$ -Funktionen dasjenige asymptotische Verhalten für große und kleine  $r$ , welches man auch von den exakten Atomorbitalen zu erwarten hat:

Für  $n \geq 1$  und  $r \rightarrow \infty$  folgt aus der Definition unter Verwendung von Gl. (3.2-10) das folgende asymptotische Verhalten:

$$B_{n,\ell}^m(\alpha, r) \sim C r^{n+\ell-1} e^{-\alpha r}, \quad C = \text{const.} \cdot Y_\ell^m(r/r), \quad (3.4-9)$$

d. h. für große  $r$  zeigt eine  $B$ -Funktion ein ähnliches Verhalten wie eine Slater-Funktion mit einem um  $\ell$  erhöhten Index  $n$ . Insbesondere gehören  $B$ -Funktionen zu den exponentialartigen Funktionen. Auch das exakte Atomorbital verschwindet für große  $r$  bekanntlich exponentiell.

Für  $n \geq 1$  und  $r \rightarrow 0$  gilt aufgrund der Definition und Gl. (3.2-11b)

$$B_{n,\ell}^m(\alpha, r) \sim C r^\ell, \quad C = \text{const.} \cdot Y_\ell^m(r/r). \quad (3.4-10)$$

Dies ist ebenso für ein Atomorbital in einem anziehenden Zentralpotential  $V(r)$  mit

$$\lim_{r \rightarrow 0} r^2 V(r) = 0 \quad (3.4-11)$$

zu erwarten, falls das Atomorbital wie ein sphärischer Tensor  $\ell$ -ter Stufe transformiert (Weniger 1982, S. 47). Genau am Ursprung gilt, wie man unter Verwendung von Gl. (3.2-11) unschwer sieht, die Beziehung (Filter und Steinborn 1978b, S. 3, Gl. (4.4))

$$B_{n,\ell}^m(\alpha, 0) = \delta_{\ell,0} \delta_{m,0} \frac{(2n-3)!!}{(2n)!!} (4\pi)^{-1/2}. \quad (3.4-12)$$

Zu bemerken ist ferner, daß die Klasse der  $B$ -Funktionen auch Funktionen mit einem nichtverschwindenden Cusp am Ursprung enthält:

Ein Cusp ist gleichbedeutend mit einer unstetigen ersten Ableitung. Es ist bekannt, daß exakte Wellenfunktionen an den Kernorten Kato's Cusp-Bedingung (Kato 1957; Kutzelnigg 1988, S. 44, Gl. (7))

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \psi(r)}{\partial r} \right)_{\text{av}} = -Z\psi(0) \quad (3.4-13)$$

erfüllen müssen. Hier bedeutet „av“ eine sphärische Mittelung. Diese sphärische Mittelung bewirkt für Basisfunktionen, die als sphärische Tensoren vorliegen, daß nur die  $s$ -Funktionen mit  $\ell = 0$  eine Rolle spielen. Für eine skalare  $B$ -Funktion vom  $ns$ -Typ ergibt eine leichte Rechnung unter Verwendung der Differentiationseigenschaft (3.2-15b) und der Nullpunktwerte (3.2-11) in Verbindung mit Gl. (3.2-12) die Beziehung

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left( \frac{\partial B_{n,0}^0(\alpha, r)}{\partial r} \right) = -\alpha \delta_{n,1} B_{1,0}^0(\alpha, 0). \quad (3.4-14)$$

Aus dieser Formel sieht man, daß die  $B$ -Funktionen mit  $n = 1$  einen Cusp am Kernort besitzen. Das ist nicht sonderlich überraschend, da  $B$ -Funktionen mit  $n = 1$  im wesentlichen gleich den  $1s$ -Slater-Funktionen sind; für Slater-Funktionen ist jedoch bekannt, daß sie in der Lage sind, den Cusp der Wellenfunktion am Kernort darzustellen (Kutzelnigg 1988, S. 44).

Aus allgemeinen Erwägungen ist klar, daß für die Approximation der Wellenfunktion im Rahmen einer quantenchemischen Rechnung Basissätze sehr viel schneller konvergieren, die in der Lage sind, die Cusp-Bedingung an den Kernorten zu erfüllen. Insbesondere für die Berechnung von Größen, die von dem genauen Verhalten der Wellenfunktion am Kernort abhängen – z. B. Dichten an den Kernen, die Varianz des Energieerwartungswertes – sind  $B$ -Funktionen und andere exponentialartige Funktionen daher wesentlich besser geeignet als Funktionen vom Gauß-Typ (Kutzelnigg 1988, S. 44).

Diese allgemeinen Ergebnisse werden unterstützt durch LCAO-MO-Rechnungen, die für die Systeme  $\text{H}_2^+$  und  $\text{HeH}^{++}$  mit skalaren  $B$ -Funktionen durchgeführt wurden (Steinborn und Weniger 1977; Steinborn und Weniger 1978). Dabei stellte sich heraus, daß zumindest für  $\text{H}_2^+$  ein Basissatz aus skalaren  $B$ -Funktionen, der  $B$ -Funktionen mit  $n = 1$  enthielt, also die Cusp-Bedingung erfüllte, Basissätzen mit skalaren Gauß-Funktionen wesentlich überlegen, Basissätzen mit skalaren Slater-Funktionen aber zumindest ebenbürtig ist (Steinborn und Weniger 1977, S. 514, Table II). Auch für  $\text{HeH}^{++}$  ergaben sich gute Resultate schon mit einem LCAO-MO-Ansatz mit skalaren  $B$ -Funktionen mit gleichen Skalenparametern  $\alpha$  von

der Form

$$\Phi_N = \sum_{j=1}^N \left[ a_j^N B_{j,0}^0(\alpha, \mathbf{r}) + b_j^N B_{j,0}^0(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}) \right], \quad (3.4-15)$$

wenn auch  $\alpha$  variiert wurde (Steinborn und Weniger 1978, S. 106, Gl. (11) und S. 107, Table I). Es ist zu erwarten, daß bei diesem heteronuklearen System ein Ansatz unter Verwendung von skalaren  $B$ -Funktionen mit an die Kernladungen angepaßten, also an unterschiedlichen Zentren verschiedenen Skalenparametern, noch bessere Ergebnisse gezeitigt hätte.

Soweit zu den Approximationseigenschaften von  $B$ -Funktionen und ihrer Verwendbarkeit als Basissatz. Im folgenden werden weitere Eigenschaften von  $B$ -Funktionen von allgemeinem Interesse aufgeführt.

### 3.4.3. Rekursionsformel

Eine Rekursionsformel für die  $B$ -Funktionen im Index  $n$  kann unter Verwendung von Gl. (3.2-8) abgeleitet werden. Sie lautet (Weniger 1982, Gl. (3.4-23)<sup>1</sup>)

$$B_{n+1,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) = \frac{2n-1}{2(n+\ell+1)} B_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) + \frac{(\alpha r)^2}{4(n+\ell+1)(n+\ell)} B_{n-1,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}). \quad (3.4-16)$$

Diese Gleichung könnte man problemlos verwenden, um die Werte eines ganzen Strings von  $B$ -Funktionen ausgehend von Startwerten

$$B_{0,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{e^{-\alpha r}}{\alpha r} \mathcal{Y}_\ell^m(\alpha r) \quad (3.4-17a)$$

$$B_{1,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) = \frac{1}{2^{\ell+1}(\ell+1)!} e^{-\alpha r} \mathcal{Y}_\ell^m(\alpha r) \quad (3.4-17b)$$

zu berechnen. Hauptsächlich um mehrdimensionale Speicherung und entsprechend lange Zugriffszeiten sowie Mehrfachberechnungen der Bestandteile zu vermeiden, ist es jedoch empfehlenswert, die einzelnen Bestandteile der  $B$ -Funktionen, also reduzierte Besselfunktionen und Kugelfunktionen, separat in eindimensionalen Feldern abzuspeichern (Weniger 1982, S. 52).

<sup>1</sup> Diese Gleichung enthält einen Fehler.

## 3.4.4. Absorption von Potenzen und Kugelfunktionen

Man kann das Produkt aus einer Potenz von  $r$  und einer  $B$ -Funktion darstellen als eine endliche Summe von  $B$ -Funktionen. Ebenso kann man das Produkt aus einer Kugelfunktion und einer  $B$ -Funktion ausdrücken über eine endliche Summe von  $B$ -Funktionen. Dies ist im folgenden gemeint, wenn die Sprechweise „die Potenz (bzw. Kugelfunktion) in die  $B$ -Funktion absorbieren“ verwandt wird. Die entsprechenden Darstellungen werden im folgenden zusammengestellt.

Ausgehend von Gl. (3.2-33) erhält man nach kurzer Rechnung die Gleichung

$$r^k B_{n,\ell}^m(\alpha, r) = \frac{2^k \alpha^{-k}}{(n+\ell)!} \sum_{j \geq 0} \binom{k/2}{j} \left( \frac{1-2n-k}{2} \right)_j (n+k-j+\ell)! B_{n+k-j,\ell}^m(\alpha, r) \quad (3.4-18)$$

für  $n \in \mathbb{N}$  und  $k \in \{-1, 0, 1, \dots\}$ . Ebenso wie in Gl. (3.2-33) ist die obere Summationsgrenze  $k/2$  für gerade  $k$  und  $n+(k-1)/2$  für ungerade  $k$  aufgrund des Verschwindens entweder des Binomialkoeffizienten oder des Pochhammer-Symbols. Die Summe ist also endlich.

Für  $k = -1$  folgt die Darstellung

$$r^{-1} B_{n,\ell}^m(\alpha, r) = \frac{\alpha}{2(n+\ell)} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{(1/2)_j (1-n)_j}{j! (1-n-\ell)_j} B_{n-j-1,\ell}^m(\alpha, r). \quad (3.4-19)$$

Ersetzt man dagegen  $k$  durch  $2k > 0$ , so folgt

$$r^{2k} B_{n,\ell}^m(\alpha, r) = (2/\alpha)^{2k} (n+\ell+1)_{2k} \sum_{j=0}^k \frac{(-k)_j (-n-k+1/2)_j}{j! (-n-2k-\ell)_j} B_{n+2k-j,\ell}^m(\alpha, r). \quad (3.4-20)$$

Analog ergibt sich

$$r^{2k+1} B_{n,\ell}^m(\alpha, r) = (2/\alpha)^{2k+1} (n+\ell+1)_{2k+1} \sum_{j=0}^{n+k} \frac{(-n-k)_j (-k-1/2)_j}{j! (-n-2k-1-\ell)_j} B_{n+2k+1-j,\ell}^m(\alpha, r). \quad (3.4-21)$$

Ähnliche Darstellungen sind von Weniger angegeben worden (Weniger 1982, S. 50f, Gln. (3.4-15), (3.4-17) und (3.4-19)<sup>2</sup>).

Wir betrachten jetzt Produkte aus regulären Kugelfunktionen und  $B$ -Funktionen. Mittels der Kopplungsregel (B.3-3) erhält man

$$\begin{aligned} \left[ \mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1}(r) \right]^* B_{n_2,\ell_2}^{m_2}(\alpha, r) &= \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{2} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m_2 - m_1 \rangle \frac{2^\ell (n_2 + \ell)! \alpha^{\ell_2}}{2^{\ell_2} (n_2 + \ell_2)! \alpha^{\ell}} \\ &\times r^{2\Delta\ell} B_{n_2,\ell}^{m_2-m_1}(\alpha, r). \end{aligned} \quad (3.4-22)$$

<sup>2</sup> Diese Gleichung muß einen Fehler enthalten, da sie z.B. für  $r^3 B_{0,0}^0(\alpha, r)$  ein falsches Resultat liefert.

Jetzt kann man mit Gl. (3.4-20) die gerade Potenz von  $r$  absorbieren. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} \left[ \mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1}(r) \right]^* B_{n_2, \ell_2}^{m_2}(\alpha, r) &= (2/\alpha)^{\ell_1} (n_2 + \ell_2 + 1)_{\ell_1} \\ &\times \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m_2 - m_1 \rangle \sum_{j=0}^{\Delta \ell} \frac{(-\Delta \ell)_j (-n_2 - \Delta \ell + 1/2)_j}{j! (-n_2 - \ell_1 - \ell_2)_j} B_{n_2+2\Delta \ell-j, \ell}^{m_2-m_1}(\alpha, r). \end{aligned} \quad (3.4-23)$$

Die Koeffizienten der inneren Summe in dieser Formel haben alternierendes Vorzeichen. Dadurch sollte es bei einer etwaigen numerischen Anwendung der Formel zu Stellenverlusten kommen, falls  $\Delta \ell = (\ell_1 + \ell_2 - \ell)/2$  groß wird.

### 3.4.5. Multiplikationstheoreme

Aus dem Multiplikationstheorem (3.2-27) der reduzierten Bessel-Funktionen erhält man nach kurzer Rechnung das Multiplikationstheorem der  $B$ -Funktionen (Filter und Steinborn 1978b, S. 4, Gl. (4.8))

$$B_{n, \ell}^m(\alpha, r) = \left( \frac{\alpha}{\beta} \right)^{2n+\ell-1} \sum_{j=0}^{\infty} \binom{n+\ell+j}{j} \left[ 1 - \left( \frac{\alpha}{\beta} \right)^2 \right]^j B_{n+j, \ell}^m(\beta, r). \quad (3.4-24)$$

Wie man sich anhand des Geltungsbereiches des Multiplikationstheorems der reduzierten Bessel-Funktionen überlegt, gilt das Multiplikationstheorem der  $B$ -Funktionen in dem Bereich  $|1 - \alpha^2/\beta^2| < 1$ . In dem Bereich  $\beta \geq \alpha$ , der von Filter und Steinborn angegeben wurde, gilt dies sicher auch. Außerdem sind dort die Koeffizienten der  $B$ -Funktionen positiv, was sich auf die numerische Stabilität einer möglichen direkten Berechnung günstig auswirken sollte. Andererseits dürfte die Konvergenz einer solchen Rechnung für größere Unterschiede der Exponentialparameter recht langsam sein. Allerdings werden Multiplikationstheoreme meist nicht direkt für Rechnungen herangezogen, sondern zur Herleitung von Reihendarstellungen für Molekülintegrale verwandt. Diese sollten dann gut konvergieren für kleine Unterschiede der Exponentialparameter, da in diesem Falle auch das Multiplikationstheorem selbst gut konvergiert aufgrund der Tatsache, daß hohe Potenzen des Ausdrucks  $1 - \alpha^2/\beta^2$  auftreten.

Als Verallgemeinerung der aus dem Multiplikationstheorem der reduzierten Bessel-Funktionen gefolgerten, unendlichen Entwicklung (3.2-32) des Coulomb-Potentiales nach reduzierten Bessel-Funktionen kann man die folgende Darstellung einer irregulären Kugelfunktion ansehen (Filter und Steinborn 1978b, S. 5, Gl. (6.6)):

$$Z_{\ell}^m(\alpha r) = [(2\ell - 1)!!]^{-1} \left( \frac{\beta}{\alpha} \right)^{\ell+1} \sum_{j=0}^{\infty} B_{j-\ell, \ell}^m(\beta, r). \quad (3.4-25)$$

Aus der zweiten Form (3.2-30) des Multiplikationstheorems der reduzierten Bessel-Funktionen ergibt sich für  $n \leq \ell$  unter Verwendung von Gl. (3.2-12) problemlos die Beziehung

$$B_{-n,\ell}^m(\alpha, r) = \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{-2n+\ell-1} \sum_{j=0}^{\infty} \binom{-n+\ell+j}{j} \left[1 - \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^2\right]^j B_{-n+j,\ell}^m(\beta, r). \quad (3.4-26)$$

Diese Gleichung erhält man auch, wenn man in Gl. (3.4-24) formal  $n$  durch  $-n$  ersetzt. Durch Betrachtung von

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \left[ \alpha^{2n-\ell+1} B_{-n,\ell}^m(\alpha, r) \right] \quad (3.4-27)$$

gewinnt man als Folgerung die Beziehung

$$\frac{(2n-1)!!}{2^{\ell-n}(\ell-n)!} \frac{\mathcal{Y}_{\ell}^m(r)}{r^{2n+1}} = \beta^{2n-\ell+1} \sum_{j=0}^{\infty} \binom{-n+\ell+j}{j} B_{-n+j,\ell}^m(\beta, r), \quad (0 \leq n \leq \ell). \quad (3.4-28)$$

Diese enthält für  $n = \ell$  die Gleichung (3.4-25) als Spezialfall.

### 3.4.6. Differentiationseigenschaften

Im folgenden werden Differentiationseigenschaften der  $B$ -Funktionen besprochen.

Die Differentialgleichung der  $B$ -Funktionen kann man aus der von den reduzierten Bessel-Funktionen erfüllten Differentialgleichung (3.2-13) unschwer herleiten (Weniger 1982, S.48, Gl. (3.4-8)):

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{2(n+\ell-1)}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hat{L}^2 + 2\ell(n-1)}{r^2} - \alpha^2 \right] B_{n,\ell}^m(\alpha, r) = 0. \quad (3.4-29)$$

Hier wirkt nur der in Gl. (2.3-5) definierte Drehimpulsoperator  $\hat{L}^2$  auf die Winkelvariablen. Unter Verwendung des Laplace-Operators im dreidimensionalen Raum in sphärischen Koordinaten,

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{L}^2}{r^2}, \quad (3.4-30)$$

und mit Gl. (3.2-15b) kann man das umformen zu

$$[\Delta - \alpha^2] B_{n,\ell}^m(\alpha, r) = \left[ \frac{2(n+\ell)}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{2\ell(n+\ell)}{r^2} \right] B_{n,\ell}^m(\alpha, r) = -\alpha^2 B_{n-1,\ell}^m(\alpha, r). \quad (3.4-31)$$

Man erhält so einerseits die wichtige Beziehung (Filter und Steinborn 1978b, S. 5, Gl. (5.2))

$$\Delta B_{n,\ell}^m(\alpha, r) = \alpha^2 (B_{n,\ell}^m(\alpha, r) - B_{n-1,\ell}^m(\alpha, r)). \quad (3.4-32)$$

Andererseits erkennt man sofort, daß man zwei Differentialoperatoren angeben kann, die beide als Absteigeoperator wirken: Es gilt sowohl (Weniger 1982, S. 49, Gl.(3.4-11))

$$B_{n-1,\ell}^m(\alpha, r) = \left[ 1 - \frac{1}{\alpha^2} \Delta \right] B_{n,\ell}^m(\alpha, r) \quad (3.4-33)$$

als auch

$$B_{n-1,\ell}^m(\alpha, r) = \left[ -\frac{2(n+\ell)}{\alpha^2 r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{2\ell(n+\ell)}{\alpha^2 r^2} \right] B_{n,\ell}^m(\alpha, r). \quad (3.4-34)$$

Die letzte Beziehung stellt eine Verallgemeinerung von Gl. (3.2-15b) auf den anisotropen Fall dar. Man sieht, daß auch hier der Bessel-Operator in der Form  $D_{\alpha r}$  eine wichtige Rolle spielt.

Aus Gl. (3.4-32) kann man ablesen, daß für  $B$ -Funktionen der Laplace-Operator über den Differenzenoperator  $\Delta_n$ , definiert über

$$\Delta_n f(n) = f(n+1) - f(n), \quad (3.4-35)$$

dargestellt werden kann:

$$\Delta B_{n,\ell}^m(\alpha, r) = \alpha^2 \Delta_n B_{n-1,\ell}^m(\alpha, r). \quad (3.4-36)$$

Durch Iteration erhält man die Darstellung

$$\Delta^k B_{n,\ell}^m(\alpha, r) = \alpha^{2k} \Delta_n^k B_{n-k,\ell}^m(\alpha, r), \quad (3.4-37)$$

die zu der Beziehung (Weniger und Steinborn 1983a, S. 6127, Gl. (4.27))

$$\alpha^{-2k} \Delta^k B_{n,\ell}^m(\alpha, r) = \sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} B_{n-j,\ell}^m(\alpha, r) \quad (3.4-38)$$

äquivalent ist, wie man unter Verwendung von Gl. (3.3-3) sofort sieht.

Aus den Gln. (3.2-16a) und (3.2-16b) kann man die beiden Beziehungen (Weniger und Steinborn 1983a, S. 6125, Gln. (4.5) und (4.6))

$$B_{n,\ell}^m(\alpha, r) = \frac{\alpha^{2n+\ell-1}}{(-2)^n (\ell+1)_n} D_{\alpha}^n [\alpha^{1-\ell} B_{0,\ell}^m(\alpha, r)] \quad (3.4-39)$$



und

$$B_{n,\ell}^m(\alpha, r) = \frac{\alpha^{2n+\ell-1}}{(-2)^{n-1}(\ell+2)_{n-1}} D_\alpha^{n-1} [\alpha^{-1-\ell} B_{1,\ell}^m(\alpha, r)] \quad (3.4-40)$$

folgern. Aus jeder der beiden Gleichungen kann man leicht die folgende Gleichung herleiten:

$$B_{n+1,\ell}^m(\alpha, r) = \frac{-\alpha^{2n+\ell+1}}{2(n+\ell+1)} D_\alpha [\alpha^{1-2n-\ell} B_{n,\ell}^m(\alpha, r)]. \quad (3.4-41)$$

Man erhält also einen Aufsteigeoperator für  $B$ -Funktionen.

Diese Beziehungen erlauben es häufig, Resultate für höhere Werte von  $n$  durch wiederholte Anwendung des Bessel-Operators (2.3-1) bezüglich des Skalenparameters  $\alpha$  aus den meist einfacheren, entsprechenden Beziehungen für  $n = 1$  bzw.  $n = 0$  herzuleiten. Die Anwendung des Bessel-Operators ist für Probleme, die sich auf Bessel-Funktionen zurückführen lassen, sogar meist einfacher als die entsprechende Differentiation; man vergleiche hierzu z. B. die Gln. (3.2-15a) und (3.2-21). Bei dieser Vorgehensweise – löse das einfache Problem mit niedrigem  $n$ , verallgemeinere durch Anwendung von Differentialoperatoren – kann man u. U. auch die Beziehung (Weniger und Steinborn 1983a, S. 6126, Gl. (4.7))

$$B_{n,\ell}^m(\alpha, r) = \frac{\alpha^{2n+\ell-1}}{(-2)^{n+\ell}(n+\ell)!} D_\alpha^{n+\ell} [\alpha^{1+\ell} B_{-,\ell}^m(\alpha, r)] \quad (3.4-42)$$

vorteilhaft anwenden. Die Funktionen  $B_{-,\ell}^m$  haben eine sehr einfache Fourier-Transformierte, wie wir noch sehen werden. Trotzdem ist Vorsicht geboten. Denn für  $\ell \neq 0$  liegen diese Funktionen nicht mehr im Hilbert-Raum  $L_2(\mathbb{R}^3)$ : Es handelt sich um temperierte Distributionen (Weniger und Steinborn 1983c, S. 2562). Im Falle  $\ell = 0$  ist die Funktion  $B_{0,0}^0$  bis auf einen konstanten Faktor gleich dem Yukawa-Potential, wie Gl. (3.4-17a) zeigt. Das Yukawa-Potential ist bekanntlich quadratintegabel, jedoch kein Element der Sobolew-Räume  $W_2^{(1)}(\mathbb{R}^3)$  und  $W_2^{(2)}(\mathbb{R}^3)$  mehr.

Die bisher angegebenen Differentiationsbeziehungen ändern am Winkelanteil nichts. Wie die Gleichung (Weniger und Steinborn 1983a, S. 6126, Gl. (4.12))

$$B_{n,\ell}^m(\alpha, r) = (-\alpha)^{-\ell} (4\pi)^{1/2} \mathcal{Y}_\ell^m(\nabla) B_{n+\ell,0}^0(\alpha, r) \quad (3.4-43)$$

zeigt, kann man anisotrope  $B$ -Funktionen durch Anwendung des sphärischen Tensorgradienten aus skalaren  $B$ -Funktionen erhalten. Diesen Umstand kann man vorteilhaft verwenden, um Darstellungen für Integrale über anisotrope  $B$ -Funktionen aus Darstellungen entsprechender Integrale über skalare  $B$ -Funktionen zu erhalten. Ein Beispiel ist die Herleitung

des Faltungstheorems (Filter und Steinborn 1978b, S. 3, Gl. (4.3); Weniger und Steinborn 1983a, S. 6127, Gl. (4.28))

$$S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \alpha, \mathbf{R}) = (-1)^{\ell_2} \frac{4\pi}{\alpha^3} \sum_{\ell=\ell^{\min}}^{\ell^{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m_2 - m_1 \rangle$$

$$\times \sum_{j=0}^{\Delta \ell} (-1)^j \binom{\Delta \ell}{j} B_{1+n_1+n_2+2\Delta \ell-j, \ell}^{m_2-m_1}(\alpha, \mathbf{R}) \quad (3.4-44)$$

für das Überlappungsintegral zweier anisotroper  $B$ -Funktionen mit gleichen Exponentialparametern aus der sehr einfachen Darstellung (Weniger und Steinborn 1983a, S. 6127, Gl. (4.25))

$$S_{n_1 00}^{n_2 00}(\alpha, \alpha, \mathbf{R}) = \frac{(4\pi)^{1/2}}{\alpha^3} B_{1+n_1+n_2, 0}^0(\alpha, \mathbf{R}) \quad (3.4-45)$$

für das entsprechende Integral mit skalaren Funktionen. Diese Herleitung ist beschrieben bei Weniger und Steinborn 1983a, S. 6127.

Interessanterweise zeigt die Darstellung (3.4-44) für das Überlappungsintegral mit gleichen Exponentialparametern eine starke formale Ähnlichkeit mit dem folgenden Ergebnis für den sphärischen Tensorgradienten einer anisotropen  $B$ -Funktion (Weniger und Steinborn 1983c, S. 2562, Gl. (6.25)):

$$\mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1}(\nabla) B_{n_2, \ell_2}^{m_2}(\alpha, \mathbf{r}) = (-\alpha)^{\ell_1} \sum_{\ell=\ell^{\min}}^{\ell^{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \ell m_1 + m_2 | \ell_1 m_1 | \ell_2 m_2 \rangle$$

$$\times \sum_{j=0}^{\Delta \ell} (-1)^j \binom{\Delta \ell}{j} B_{n_2+\ell_1-\ell-j, \ell}^{m_1+m_2}(\alpha, \mathbf{r}). \quad (3.4-46)$$

Diese Analogie kann durch die Anwendung des Faltungstheorems (3.4-44) auf die Distribution  $B_{-\ell-1, \ell}^{m_2}(\alpha, \mathbf{r})$  und Verwendung der Definition (3.4-2) erklärt werden (Weniger und Steinborn 1983c, S. 2562). Wie oben schon erwähnt wurde, kann man die Definition (3.4-2) nach Fourier-Transformation im wesentlichen ungeändert für beliebige  $k$  verwenden. Darauf wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

Hier sei noch erwähnt, daß man die letzte Gleichung – ebenso wie die Beziehung (3.4-44) – auch unter Verwendung des Differenzenoperators (3.4-35) schreiben kann. Es gilt

$$\mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1}(\nabla) B_{n_2, \ell_2}^{m_2}(\alpha, \mathbf{r}) = (-\alpha)^{\ell_1} \sum_{\ell=\ell^{\min}}^{\ell^{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \ell m_1 + m_2 | \ell_1 m_1 | \ell_2 m_2 \rangle \Delta_{n_2}^{\Delta \ell} B_{n_2+\ell_2-\ell-\Delta \ell, \ell}^{m_1+m_2}(\alpha, \mathbf{r}). \quad (3.4-47)$$

Eine analoge Gleichung kann man auch für das Überlappungsintegral mit gleichen Exponentialparametern angeben. Das Auftreten des Differenzenoperators ist leicht erklärbar. Es ergibt sich daraus, daß bei der Herleitung der obigen Beziehung Gleichung (3.4-37) verwendet werden kann. Diese Gleichung zeigt, daß Potenzen des Laplace-Operators bei  $B$ -Funktionen über höhere Differenzen ausgerechnet werden können. Das Auftreten höherer Differenzen sollte wie üblich auch hier mit numerischen Instabilitäten gekoppelt sein, die besonders für größere Werte von  $\Delta\ell$  die Berechnung des Tensorgradienten von  $B$ -Funktionen und die Auswertung der Darstellung (3.4-44) des Überlappungsintegrals mit gleichen Exponentialparametern erschweren (Weniger und Steinborn 1983b, S. 2033f).

### 3.4.7. Integraldarstellungen

Unter Verwendung der Integraldarstellung der reduzierten Bessel-Funktionen sollen hier kurz die entsprechenden Integraldarstellungen der  $B$ -Funktionen abgeleitet werden. Dies dient dazu, den Zusammenhang zu sphärischen Gauß-Funktionen zu illustrieren.

Die folgende Definition der sphärischen Gauß-Funktion wird verwendet:

$$G_{\ell}^m(\alpha, r) = e^{-\alpha^2 r^2} \mathcal{Y}_{\ell}^m(\alpha r). \quad (3.4-48)$$

Neben den kartesischen Gauß-Funktionen sind dies die meistverwandten Gauß-Funktionen in quantenchemischen Rechnungen.

Legt man nun die Integraldarstellung (3.2-41) der reduzierten Bessel-Funktionen zugrunde, so kann man die folgende Integraldarstellung der  $B$ -Funktionen sofort angeben:

$$B_{n,\ell}^m(\alpha, r) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} [2^{n+\ell/2}(n+\ell)!]^{-1} \int_0^{\infty} (2t)^{-n+\ell/2-1/2} e^{-1/(4t)} G_{\ell}^m(\alpha t^{1/2}, r) dt. \quad (3.4-49)$$

Ebenso folgt mit der Integraldarstellung (3.2-42) die Beziehung

$$B_{n,\ell}^m(\alpha, r) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} [2^{n+\ell/2}(n+\ell)!]^{-1} \int_0^{\infty} (2t)^{n+\ell/2-3/2} e^{-t} G_{\ell}^m(\alpha(4t)^{-1/2}, r) dt. \quad (3.4-50)$$

Setzt man hier  $t = \alpha^2 u$ , so folgt

$$B_{n,\ell}^m(\alpha, r) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\alpha^{2n+\ell-1}}{2^{n+\ell/2}(n+\ell)!} \int_0^{\infty} (2u)^{n+\ell/2-3/2} e^{-\alpha^2 u} G_{\ell}^m((4u)^{-1/2}, r) du. \quad (3.4-51)$$

Man sieht also, daß  $B$ -Funktionen im wesentlichen die Laplace-Transformierten der sphärischen Gauß-Funktionen sind.

Die  $B$ -Funktionen lassen sich demnach als Integrale über sphärische Gauß-Funktionen darstellen. Man kann daher auch alle Molekülintegrale mit  $B$ -Funktionen als Parameterintegrale über entsprechende Integrale mit sphärischen Gauß-Funktionen schreiben. Die Molekülintegrale der Gauß-Funktionen sind meist in geschlossener Form bekannt, zumindest für nicht zu hohe Werte von  $\ell$ . Man erhält so mehrdimensionale Integraldarstellungen der Molekülintegrale mit  $B$ -Funktionen. Diese Methode kann man wegen des durch die letzte Gleichung angegebenen Zusammenhangs zur Laplace-Transformation als „Laplace-Transformationsmethode“ zur Berechnung von Molekülintegralen mit  $B$ -Funktionen bezeichnen. Mittels dieser Methode gewonnene Darstellungen werden in späteren Kapiteln diskutiert.

### 3.4.8. Fourier-Transformation und formale Darstellungen

Für später ist sehr wichtig, daß die Fourier-Transformierte der  $B$ -Funktionen eine sehr einfache Funktion ist. Es gilt (Weniger und Steinborn 1983a, Gl. (3.7), S. 6123)

$$\overline{B}_{n,\ell}(\alpha, \mathbf{p}) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\alpha^{2n+\ell-1}}{[\alpha^2 + p^2]^{n+\ell+1}} \mathcal{Y}_\ell^m(-i\mathbf{p}). \quad (3.4-52)$$

Diese Beziehung kann man leicht beweisen, indem man Gln. (3.4-43) und (3.2-49) verwendet.

Wir zeigen jetzt, daß man  $B$ -Funktionen als Kern eines Operators auffassen kann. Diese Beziehung scheint aber mehr von formalem Interesse zu sein. Man verwendet zur Herleitung (3.4-52) und die Definition

$$\langle \mathbf{x} | \mathbf{p} \rangle = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{x}}. \quad (3.4-53)$$

Es ergibt sich

$$B_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{x} - \mathbf{y}) = 4\pi (-1)^\ell \alpha^{2n+\ell-1} \left\langle \mathbf{x} \left| \frac{\mathcal{Y}_\ell^m(\nabla)}{[\alpha^2 - \nabla^2]^{n+\ell+1}} \right| \mathbf{y} \right\rangle. \quad (3.4-54)$$

Die Anwendung des Differentialoperators entspricht also der Faltung mit der  $B$ -Funktion.<sup>3</sup> Man sieht sofort die Analogie von Gl. (3.4-54) zur Fourier-Darstellung (3.4-52), wenn man  $i\mathbf{p}$

<sup>3</sup> Hat Operator  $A$  den Kern  $A(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \langle \mathbf{x} | A | \mathbf{y} \rangle$ , so kann man den Operator auf eine Funktion  $\varphi(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} | \varphi \rangle$  anwenden durch Integration über den Kern:

$$A\varphi(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} | A | \varphi \rangle = \int \langle \mathbf{x} | A | \mathbf{y} \rangle \langle \mathbf{y} | \varphi \rangle d^4y.$$

durch  $\nabla$  ersetzt. Der Operator ist Funktion des Nabla-Operators, wird also durch Fourier-Transformation zu einem reinen Multiplikationsoperator. Man kann die Darstellung der  $B$ -Funktionen als Kerne von Operatoren verwenden, um Integrale über  $B$ -Funktionen ebenfalls als Kerne von Operatoren zu schreiben; z. B. folgt sofort

$$\int B_{n_1, \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{x}) B_{n_2, \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{R} - \mathbf{x}) d^3x = 16\pi^2 (-1)^{\ell_1 + \ell_2} \alpha^{2n_1 + \ell_1 - 1} \beta^{2n_2 + \ell_2 - 1} \left\langle \mathbf{R} \left| \frac{\mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1}(\nabla) \mathcal{Y}_{\ell_2}^{m_2}(\nabla)}{[\alpha^2 - \nabla^2]^{n_1 + \ell_1 + 1} [\beta^2 - \nabla^2]^{n_2 + \ell_2 + 1}} \right| 0 \right\rangle. \quad (3.4-55)$$

Will man aber diese Darstellung weiter auswerten, muß man letztlich doch genau die Techniken verwenden, die im Rahmen der Fourier-Transformationsmethode verwandt werden, wie z. B. Kopplung von sphärischen Tensoren, Partialbruchzerlegung oder Feynman-Identität (Weniger *et al.* 1986b; Grotendorst und Steinborn 1988). In diesem Sinne ist von der Verwendung der Darstellung von  $B$ -Funktionen als Kern eines Operators im wesentlichen nichts Neues gegenüber der Verwendung der Fourier-Transformationsmethode zu erwarten.

Wie schon in früheren Abschnitten erwähnt, kann man im Fourier-Raum für alle Werte von  $n$  die gleiche Beziehung (3.4-52) verwenden, ja sogar als Definition verwenden. Es besteht ein enger Zusammenhang dieser Beziehung, oder auch der formalen Darstellung (3.4-54), die ja unmittelbar gefolgert werden kann, mit der Definition (3.4-2) der  $B$ -Funktionen mit  $n < -\ell$ . Setzt man nämlich in Gl. (3.4-54)  $n = -\ell - k$ , so erhält man unter Beachtung der formalen Beziehungen

$$\langle \mathbf{x} | \mathbf{y} \rangle = \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \quad (3.4-56a)$$

$$\langle \mathbf{x} | f(\nabla) | \varphi \rangle = f(\nabla) \langle \mathbf{x} | \varphi \rangle \quad (3.4-56b)$$

$$\langle \mathbf{x} | \varphi \rangle = \varphi(\mathbf{x}) \quad (3.4-56c)$$

direkt Gl. (3.4-2).

Als weitere Folgerung aus Gl. (3.4-54) kann man den Kern des zum Absteigeoperator (vgl. Gl. (3.4-33))

$$1 - \alpha^{-2} \Delta \quad (3.4-57)$$

inversen Integraloperators angeben:

$$\left\langle \mathbf{x} \left| [1 - \alpha^{-2} \Delta]^{-1} \right| \mathbf{y} \right\rangle = \frac{\alpha^3}{(4\pi)^{1/2}} B_{0,0}^0(\alpha, \mathbf{x} - \mathbf{y}). \quad (3.4-58)$$

Anders interpretiert bedeutet diese Beziehung, daß das Yukawa-Potential

$$\frac{e^{-\alpha r}}{\alpha r} = (4\pi)^{1/2} B_{0,0}^0(\alpha, \mathbf{r}) \quad (3.4-59)$$

die Green-Funktion des modifizierten Helmholtz-Operators  $\alpha^2 - \Delta$  ist (Weniger und Steinborn 1983c, S. 2561).

Als Spezialfall von (3.4-54) ergeben sich für  $n = -\ell - 1$  die von Weniger und Steinborn in etwas anderer Schreibweise angegebenen Darstellungen der sphärischen Delta-Funktion<sup>4</sup> (Weniger und Steinborn 1983c, S. 2561, Gl. (6.15))

$$B_{-\ell-1,\ell}^m(\alpha, \mathbf{x} - \mathbf{y}) = 4\pi (-1)^\ell \alpha^{-\ell-3} \langle \mathbf{x} | \mathcal{Y}_\ell^m(\nabla) | \mathbf{y} \rangle. \quad (3.4-60)$$

In einer analogen Schreibweise kann man die sphärische Delta-Funktion mittels

$$\delta_\ell^m(\mathbf{x} - \mathbf{y}) = \frac{(-1)^\ell}{(2\ell - 1)!!} \langle \mathbf{x} | \mathcal{Y}_\ell^m(\nabla) | \mathbf{y} \rangle \quad (3.4-61)$$

definieren. Die hier verwandte Schreibweise zeigt, daß man die sphärische Delta-Funktion bis auf konstante Faktoren als den Integralkern des sphärischen Tensorgradienten auffassen kann. Diese Aussage trifft natürlich ebenso für  $B$ -Funktionen mit  $n = -\ell - 1$  zu.

### 3.4.9. Zusammenhang mit anderen exponentialartigen Funktionen

Während Slater-Funktionen besonders einfach im Ortsraum sind, sind die exponentialartigen Funktionen mit der einfachsten Form im Impulsraum die  $B$ -Funktionen. Man kann die Fourier-Darstellung (3.4-52) dazu verwenden, die Fourier-Transformierten anderer gebräuchlicher exponentialartiger Basisfunktionen zu berechnen, wenn man diese im Ortsraum als endliche Summen über  $B$ -Funktionen darstellen kann (Weniger 1985). Wir geben daher diese Darstellungen für Slater-Funktionen,  $\Lambda$ -Funktionen und Coulomb-Sturmians im folgenden an.

Aus der Definition (2.5-1) und der Darstellung (3.2-34) folgt sofort die Darstellung

$$\chi_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) = (n - \ell)! \sum_{j=\lceil (n-\ell+1)/2 \rceil}^{n-\ell} \frac{(-1)^{n-\ell-j} 2^{2j+2\ell-n} (j + \ell)!}{(2j - n + \ell)! (n - \ell - j)!} B_{j,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) \quad (3.4-62)$$

für die unnormierten Slater-Funktionen.

Für die  $\Lambda$ -Funktionen folgt mit den Gleichungen (2.5-5) und (3.2-37)

$$\Lambda_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) = \alpha^{3/2} \mathcal{N}(n, \ell) (2n + 1) \sum_{j=1}^{n-\ell} \frac{(-1)^{j-1} 2^{2\ell+2j-1} (\ell + j)! (n + \ell + j)!}{(j - 1)! (n - \ell - j)! (2\ell + 2j + 1)!} B_{j,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}), \quad (3.4-63a)$$

<sup>4</sup> Besser wäre die Bezeichnung *sphärische Delta-Distribution*, da hier keine Funktion im klassischen Sinne vorliegt.

$$\mathcal{N}(n, \ell) = \left[ 8 \frac{(n - \ell - 1)!}{(n + \ell + 1)!} \right]^{1/2}. \quad (3.4-63b)$$

Für die Coulomb-Sturmians (2.5-6) ergibt sich mit Gl. (3.2-37) die Relation

$$\Psi_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) = (2\alpha)^{3/2} \left[ \frac{(n - \ell - 1)!}{2n(n + \ell)!} \right]^{1/2} 2n \sum_{j=1}^{n-\ell} \frac{(-1)^{j-1} 2^{\ell+j-1} (n + \ell + j - 1)!}{(j - 1)! (n - \ell - j)! (2\ell + 2j - 1)!} B_{j,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) \quad (3.4-64)$$

zu den  $B$ -Funktionen. Für die Biorthogonalfunktionen der Coulomb-Sturmians (2.5-7) hingegen folgt

$$\Phi_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) = (2\alpha)^{3/2} \left[ \frac{(n - \ell - 1)!}{2n(n + \ell)!} \right]^{1/2} n \sum_{j=0}^{n-\ell-1} \frac{(-1)^j 4^{\ell+j} (\ell + j)! (n + \ell + j)!}{j! (n - \ell - j - 1)! (2\ell + 2j + 1)!} B_{j,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) \quad (3.4-65)$$

bei Verwendung von Gl. (3.2-35).

Die obigen vier Darstellungen sind äquivalent zu bekannten Darstellungen (Filter und Steinborn 1978b, S. 3, Gl.(3.3); Weniger 1985, S. 282, Gln. (4.19), (4.20), S. 283, Gl. (4.27)).

Man kann natürlich auch umgekehrt  $B$ -Funktionen als endliche Linearkombinationen von anderen exponentialartigen Funktionen schreiben. Hier gelten die im folgenden angegebenen Beziehungen.

Man kann  $B$ -Funktionen über Slater-Funktionen mittels (Weniger 1982, S. 54, Gl. (3.4-34)<sup>5</sup>)

$$B_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) = \frac{(1/2)_{n-1}}{2^{\ell+1}(n + \ell)!} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{2^j (1 - n)_j}{j! (2 - 2n)_j} \chi_{j+\ell+1,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) \quad (3.4-66)$$

ausdrücken. Eine weitere Darstellung (Filter und Steinborn 1980, S. 2728, Gl. (3.8)) ist bekannt, die zur hier angegebenen äquivalent ist.

Drückt man  $B$ -Funktionen über  $\Lambda$ -Funktionen aus, so erhält man mit Gln. (2.5-5a), (2.5-5b) und (3.2-39) die Beziehung

$$B_{n+1,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) = \frac{n! \alpha^{-3/2}}{2^{n+\ell} (2n + 2\ell + 2)!} \sum_{j=0}^n (-1)^j \binom{2n + 2\ell + 3}{n - j} \frac{\Lambda_{j+\ell+1,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r})}{\mathcal{N}(j + \ell + 1, \ell)}. \quad (3.4-67)$$

Dies stimmt bis auf einen Faktor  $2^{-n-\ell}$  mit einer bekannten Darstellung (Filter und Steinborn 1980, S. 2728, Gl. (3.14)) überein. Ein explizites Beispiel zeigt (man betrachte

<sup>5</sup> Diese Gleichung enthält zwei Fehler.

$B_{2,1}^0(\alpha, r)$ ), daß diese Darstellung tatsächlich fehlerhaft ist. Die hier angegebene Darstellung liefert das korrekte Resultat.

Unter Verwendung der Gleichungen (2.5-6) und (3.2-39) ergibt sich die Beziehung

$$B_{n,\ell}^m(\alpha, r) = \frac{(2\alpha)^{-3/2}}{2^{2n+2\ell-1}(n)_{\ell+1}} \sum_{k=\ell+1}^{n+\ell} (-1)^{k-\ell-1} \binom{2n+2\ell}{n+\ell-k} \left[ \frac{2k(k+\ell)!}{(k-\ell-1)!} \right]^{1/2} \Psi_{k,\ell}^m(\alpha, r) \quad (3.4-68)$$

für den Zusammenhang zwischen  $B$ -Funktionen und Coulomb-Sturmians. Diese Darstellung scheint bisher unbekannt zu sein.

Die letzten beiden Gleichungen liefern auch einen neuen Beweis dafür, daß die  $B$ -Funktionen mit  $n > 0$  dem Hilbert-Raum  $L_2(\mathbb{R}^3)$  und dem Sobolew-Raum  $W_2^{(1)}(\mathbb{R}^3)$  angehören, da die  $A$ -Funktionen eine Basis des  $L_2$ , die Coulomb-Sturmians dagegen eine Basis des  $W_2^{(1)}$  sind (vgl. z. B. Steinborn und Filter 1980, S. 220; Weniger 1985, S. 281).

Man kann die in diesem Abschnitt bisher angegebenen Gleichungen benutzen, um die Fourier-Transformierten der jeweiligen exponentialartigen Funktionen ineinander umzurechnen: Man erhält gültige Gleichungen, wenn man auf beiden Seiten der Gleichungen jeweils die exponentialartigen Funktionen mit einem Querstrich versieht. Allerdings kann man die so entstehenden Beziehungen meist noch stark vereinfachen, wenn man die explizite Form (3.4-52) der Fourier-Transformierten einer  $B$ -Funktion benutzt. Im einzelnen gelten die folgenden Beziehungen, die im wesentlichen schon bekannt sind.

Die Fourier-Transformierte einer Slater-Funktion wurde bereits intensiv untersucht (Geller 1962; Geller 1963; Silverstone 1966; Henneker und Cade 1968; Kaijser und Smith 1977; Edwards *et al.* 1979; Weniger und Steinborn 1983a). Einer der Gründe dafür ist die Bedeutung der Fourier-Transformationsmethode bei der Behandlung von Mehrzentren-Molekülintegralen, ein anderer die Vielzahl von Darstellungen, die man für die Fourier-Transformierte einer Slater-Funktion angeben kann. Letzteres hängt damit zusammen, daß sich diese Funktion als abbrechende hypergeometrische Reihe vom Typ  ${}_2F_1$  schreiben läßt. Für diese Funktionenklasse gibt es aber eine große Anzahl von linearen und nichtlinearen Transformationen, die dann jeweils eine andere Darstellung der Fourier-Transformierten liefern.

Geht man von der Darstellung (3.4-62) der Slater-Funktion als Linearkombination von  $B$ -Funktionen aus, so erhält man mit Gl. (3.4-52) nach einfachen Umformungen

$$\begin{aligned} \bar{X}_{n,\ell}^m(\alpha, p) &= \left( \frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\mathcal{Y}_{\ell}^m(-ip)}{\alpha^{\ell+3}} (-1)^{\lfloor (n-\ell)/2 \rfloor} 2^{n-2\lfloor (n-\ell)/2 \rfloor} \\ &\times \frac{(n-\ell)! (n - \lfloor (n-\ell)/2 \rfloor)!}{(\lfloor (n-\ell)/2 \rfloor)!} \left[ \frac{\alpha^2}{\alpha^2 + p^2} \right]^{n - \lfloor (n-\ell)/2 \rfloor + 1} \\ &\times {}_2F_1 \left( -\lfloor (n-\ell)/2 \rfloor, n - \lfloor (n-\ell)/2 \rfloor + 1; \frac{1}{2} + n - \ell - 2\lfloor (n-\ell)/2 \rfloor; \frac{\alpha^2}{\alpha^2 + p^2} \right). \end{aligned} \quad (3.4-69)$$



Diese Darstellung sollte – je nachdem, ob  $n - \ell$  gerade oder ungerade ist – mit den in Weniger und Steinborn 1983a auf Seite 6124 angegebenen Darstellungen (3.19) und (3.20) übereinstimmen. Dies trifft jedoch leider nicht zu. Durch Betrachtung der beiden Beispiele

$$\bar{X}_{2,0}^0(\alpha, p) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\mathcal{Y}_0^0(-ip)}{\alpha^3} \left[ 8 \left( \frac{\alpha^2}{\alpha^2 + p^2} \right)^3 - 2 \left( \frac{\alpha^2}{\alpha^2 + p^2} \right)^2 \right] \quad (3.4-70a)$$

$$\bar{X}_{1,0}^0(\alpha, p) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\mathcal{Y}_0^0(-ip)}{\alpha^3} 2 \left( \frac{\alpha^2}{\alpha^2 + p^2} \right)^2 \quad (3.4-70b)$$

stellt man fest, daß die beiden oben angegebenen Darstellungen fehlerhafte Vorfaktoren der hypergeometrischen Reihe aufweisen. Die hier angegebene Darstellung hingegen bewährt sich bei beiden Beispielen.

Eine sehr kompakte Darstellung der Fourier-Transformierten einer  $\Lambda$ -Funktion ist (Weniger 1985, S. 282, Gl. (4.25))

$$\begin{aligned} \bar{\Lambda}_{n,\ell}^m(\alpha, p) &= \frac{2}{(1/2)_n} \left\{ \frac{\alpha(n+\ell+1)!(n-\ell-1)!}{\pi} \right\}^{1/2} \left\{ \frac{\alpha}{\alpha^2 + p^2} \right\}^{\ell+2} \\ &\times P_{n-\ell-1}^{(\ell+3/2, \ell+1/2)} \left( \frac{p^2 - \alpha^2}{p^2 + \alpha^2} \right) \mathcal{Y}_\ell^m(-ip), \end{aligned} \quad (3.4-71)$$

in der Jacobi-Polynome (vgl. (2.2-23)) auftreten. Die Darstellung hat neben der Kompaktheit den weiteren Vorteil, daß für die Berechnung der Jacobi-Polynome rekursive Algorithmen verwendet werden können, z.B. die Drei-Term-Rekursionsformel dieser Orthogonalpolynome.

Ähnliche Vorteile bieten die Darstellung (Weniger 1985, S. 282, Gl. (4.24))

$$\begin{aligned} \bar{\Psi}_{n,\ell}^m(\alpha, p) &= 2^\ell \ell! \left\{ \frac{2\alpha n(n-\ell-1)!}{\pi(n+\ell)!} \right\}^{1/2} \left\{ \frac{2\alpha}{\alpha^2 + p^2} \right\}^{\ell+2} \\ &\times C_{n-\ell-1}^{\ell+1} \left( \frac{p^2 - \alpha^2}{p^2 + \alpha^2} \right) \mathcal{Y}_\ell^m(-ip) \end{aligned} \quad (3.4-72)$$

der Fourier-Transformierten von Coulomb-Sturmians und die Darstellung (Weniger 1985, S. 283, Gl. (4.28))

$$\begin{aligned} \bar{\Phi}_{n,\ell}^m(\alpha, p) &= 2^\ell \ell! \left\{ \frac{2n(n-\ell-1)!}{\pi\alpha(n+\ell)!} \right\}^{1/2} \left\{ \frac{2\alpha}{\alpha^2 + p^2} \right\}^{\ell+1} \\ &\times C_{n-\ell-1}^{\ell+1} \left( \frac{p^2 - \alpha^2}{p^2 + \alpha^2} \right) \mathcal{Y}_\ell^m(-ip) \end{aligned} \quad (3.4-73)$$

der Fourier-Transformierten der Biorthogonalfunktionen der Coulomb-Sturmians. In beiden Darstellungen tauchen Gegenbauer-Polynome (vgl. (2.2-24)) auf.

Die Fourier-Darstellungen zeigen, daß  $B$ -Funktionen die exponentialartigen Funktionen mit der einfachsten Gestalt im Fourier-Raum sind. Besonders in Verbindung mit der noch zu besprechenden Fourier-Transformationsmethode darf man sich also bei Verwendung von  $B$ -Funktionen Vorteile versprechen gegenüber anderen exponentialartigen Funktionen.

### 3.5. Produkte von $B$ -Funktionen

Produkte von  $B$ -Funktionen in Form von ein- oder zweizentrigten Dichten sind wichtig für die Behandlung von Molekülintegralen. Bei geeigneter Formulierung kann man die üblichen Molekülintegrale als Integrale solcher Dichten schreiben. In diesem Abschnitt werden zunächst Darstellungen für einzentrigge Dichten zusammengestellt. Es folgen dann Integraldarstellungen für zweizentrigge Dichten.

#### 3.5.1. Einzentrige Produkte zweier $B$ -Funktionen

Bei der Behandlung einzentriger Produkte zweier  $B$ -Funktionen kann man drei Wege einschlagen. Bei dem ersten Weg koppelt man die Radialanteile und die räumlichen Kugelfunktionen der beiden  $B$ -Funktionen zunächst jeweils unabhängig voneinander. Dann kann man mittels der Formel (3.4-20) die von der Kopplung der Kugelfunktionen herrührende, geradzahlige Potenz von  $r$  absorbieren. Beim zweiten Weg koppelt man die Kugelfunktionen und absorbiert die entstehende geradzahlige Potenz von  $r$  über die Formel (3.3-9) bzw. Gl. (3.3-12) direkt in das Produkt der zwei reduzierten Bessel-Funktionen. Der dritte Weg verläuft so, daß man die beiden  $B$ -Funktionen jeweils mit (3.4-66) als endliche Summe von Slater-Funktionen ausdrückt. Man verwendet dann die sehr einfache Kopplungsregel für das Produkt zweier Slater-Funktionen am gleichen Zentrum. Schließlich macht man Gebrauch von Formel (3.4-62), um die entstandenen Slater-Funktionen wieder als endliche Summe von  $B$ -Funktionen zu schreiben.

Wir werden im folgenden sehen, daß man auf dem zweiten und dem dritten Wege zu äquivalenten Resultaten kommt. Auf dem ersten Wege dagegen wurde bereits eine Darstellung (Weniger 1982, S. 51, Gl. (3.4-22)) für das einzentrige Produkt zweier  $B$ -Funktionen hergeleitet. Diese Darstellung ist komplizierter als die auf den anderen Wegen gewonnenen Darstellungen.

Auf dem ersten Weg verwendet man die Formel (3.3-1a) für das einzentrige Produkt zweier reduzierter Bessel-Funktionen und die Kopplungsregel (B.3-3) der regulären Kugelfunktionen. Man erhält so die Beziehung

$$\left[ B_{n_1, \ell_1}^{m_1}(\alpha, r) \right]^* B_{n_2, \ell_2}^{m_2}(\beta, r) = \frac{\alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_2}}{(\alpha + \beta)^{\ell_1 + \ell_2}} \left[ 2^{n_1 + n_2} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)! \right]^{-1} \times$$

$$\begin{aligned} & \times \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m_2 - m_1 \rangle (\alpha + \beta)^\ell \sum_{j=0}^{n_1+n_2-2} 2^{j+1} (j+1+\ell_1+\ell_2)! \quad (3.5-1) \\ & \times C_j^{n_1-1, n_2-1}(\alpha, \beta) \sum_{k=0}^{\Delta \ell} \frac{(-\Delta \ell)_k (-j - \Delta \ell - 1/2)_k}{k! (-j - 1 - 2\Delta \ell - \ell)_k} B_{j+1+2\Delta \ell-k, \ell}^{m_2-m_1}(\alpha + \beta, r) \end{aligned}$$

unter Verwendung von Gl. (3.4-20) zur Absorption der entstehenden Potenz  $r^{2\Delta \ell}$ . Verwendet man nun die explizite Definitionen (3.3-1b) und (3.3-1c) für die  $C$ -Koeffizienten, so erhält man eine Darstellung, die das einzentrige Produkt zweier  $B$ -Funktionen über fünf gekoppelte, endliche Summen von  $B$ -Funktionen ausdrückt. Diese Darstellung entspricht der bekannten Darstellung (Weniger 1982, S. 51, Gl. (3.4-22))

$$\begin{aligned} B_{n_1, \ell_1}^{m_1}(\alpha, r) B_{n_2, \ell_2}^{m_2}(\beta, r) &= \frac{2^{3-2n_1-2n_2}}{(n_1+\ell_1)!(n_2+\ell_2)!} \frac{\alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_2}}{(\alpha + \beta)^{\ell_1+\ell_2}} \\ & \times \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \ell m_1 + m_2 | \ell_1 m_1 | \ell_2 m_2 \rangle \sum_{s=0}^{n_1+n_2-2} \left( \frac{4\alpha}{\alpha + \beta} \right)^s \sum_{j=0}^{\Delta \ell} (-1)^j \binom{\Delta \ell}{j} (\Delta \ell + s - j + 3/2)_j \\ & \times (\ell_1 + \ell_2 + s - j + 1)! B_{\ell_1+\ell_2-\ell+s-j+1, \ell}^{m_1+m_2}(\alpha + \beta, r) \sum_{t=0}^{s+1} (s+2)_t \binom{s+1}{t} \left( \frac{-\alpha}{\alpha + \beta} \right)^t \\ & \times \sum_{p=\max(0, s+t-n_1+1)}^{\min(s+t, n_2-1)} \frac{(2n_1-s-t+p-2)!(2n_2-p-2)!}{(s+t-p)!(n_1-s-t+p-1)!(n_2-p-1)!p!} \left( \frac{\beta}{\alpha} \right)^p. \quad (3.5-2) \end{aligned}$$

Weniger bemerkt (Weniger 1982, S. 51), daß diese Darstellung „für numerische Anwendungen nicht gerade einladend“ ist, eine Einschätzung, der man sich aufgrund der hohen Zahl innerer Summen nur anschließen kann.

Auf dem zweiten Weg koppelt man zunächst die Kugelfunktionen mit Gl. (B.3-3). Man erhält

$$\begin{aligned} \left[ B_{n_1, \ell_1}^{m_1}(\alpha, r) \right]^* B_{n_2, \ell_2}^{m_2}(\beta, r) &= \frac{\alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_2}}{2^{n_1+n_2} (n_1+\ell_1)!(n_2+\ell_2)!} \\ & \times \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m_2 - m_1 \rangle \mathcal{Y}_\ell^{m_2-m_1}(r) \quad (3.5-3) \\ & \times r^{2\Delta \ell} \hat{k}_{n_1-1/2}(\alpha r) \hat{k}_{n_2-1/2}(\beta r). \end{aligned}$$

Jetzt kann man Gl. (3.3-9) verwenden, um das Produkt der beiden reduzierten Bessel-Funktionen einschließlich der Potenz von  $r$  als endliche Summe über reduzierte Bessel-

Funktionen zu schreiben. Die Beziehung

$$\begin{aligned} \left[ B_{n_1, \ell_1}^{m_1}(\alpha, r) \right]^* B_{n_2, \ell_2}^{m_2}(\beta, r) &= \frac{\alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_2}}{2^{n_1+n_2} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \\ &\times \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m_2 - m_1 \rangle \mathcal{Y}_{\ell}^{m_2-m_1}(r) \\ &\times \sum_{j=0}^{n_1+n_2+\Delta\ell-2} C_j^{n_1-1, n_2-1, \Delta\ell}(\alpha, \beta) \widehat{k}_{j+\Delta\ell+1/2}((\alpha + \beta)r) \end{aligned} \quad (3.5-4)$$

ist das Resultat. Wenn man auf der rechten Seite wieder  $B$ -Funktionen einführt, erhält man

$$\begin{aligned} \left[ B_{n_1, \ell_1}^{m_1}(\alpha, r) \right]^* B_{n_2, \ell_2}^{m_2}(\beta, r) &= \frac{\alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_2}}{2^{n_1+n_2} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \\ &\times \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m_2 - m_1 \rangle (\alpha + \beta)^{-\ell_2 \Delta\ell + \ell + 1} \\ &\times \sum_{j=0}^{n_1+n_2+\Delta\ell-2} C_j^{n_1-1, n_2-1, \Delta\ell}(\alpha, \beta) 2^j (j + \Delta\ell + \ell + 1)! B_{j+\Delta\ell+1, \ell}^{m_2-m_1}(\alpha + \beta, r). \end{aligned} \quad (3.5-5)$$

Die  $C$ -Koeffizienten kann man durch zwei endliche Summen ausdrücken, wie aus Gl. (3.3-13) folgt. Insgesamt erhält man so leicht eine Darstellung eines einzentigen Produktes zweier  $B$ -Funktionen, die nur vier endliche Summen umfaßt:

$$\begin{aligned} \left[ B_{n_1, \ell_1}^{m_1}(\alpha, r) \right]^* B_{n_2, \ell_2}^{m_2}(\beta, r) &= \frac{\alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_2}}{(\alpha + \beta)^{\ell_1 + \ell_2} 2^{2n_1+2n_2-2} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \\ &\times \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m_2 - m_1 \rangle 2^{\ell+1} (-1)^{\Delta\ell} \\ &\times \sum_{j=0}^{n_1+n_2+\Delta\ell-2} (-4)^j (j + \Delta\ell + \ell + 1)! B_{j+\Delta\ell+1, \ell}^{m_2-m_1}(\alpha + \beta, r) \\ &\times \sum_{k=\max(0, j-\Delta\ell)}^{\min(n_1+n_2-2, 2j+1)} \frac{(k + 2\Delta\ell + 1)!}{(k + \Delta\ell - j)! (2j + 1 - k)!} \left[ \frac{-\alpha}{\alpha + \beta} \right]^k \\ &\times \sum_{a=\max(0, k-n_1+1)}^{\min(k, n_2-1)} \frac{(2n_1 - 2 - k + a)! (2n_2 - 2 - a)!}{a! (k - a)! (n_1 - 1 - k + a)! (n_2 - 1 - a)!} (\beta/\alpha)^a. \end{aligned} \quad (3.5-6)$$

Es ist aber nicht von vornherein klar, ob man durch das Einsetzen der expliziten Form der  $C$ -Koeffizienten in Gl. (3.5-5) die beste Darstellung – z.B. für numerische Zwecke – gefunden hat. Denn wie in Abschnitt 3.3 ausgeführt, gibt es verschiedene Wege, diese Koeffizienten darzustellen. Auch kann man wahrscheinlich Rekursionsformeln wie z. B. Gl. (3.3-15) vorteilhaft zur Berechnung der  $C$ -Koeffizienten heranziehen. Festzustellen, wie diese Koeffizienten am günstigsten zu berechnen sind, bleibt einer ausgedehnten, numerischen Untersuchung vorbehalten. Die kompakte Darstellung (3.5-5) dagegen ist flexibel, was die Details des Algorithmus zur Berechnung der Koeffizienten angeht.

Der dritte Weg zur Darstellung eines einzentrigen Produktes von  $B$ -Funktionen bedient sich des Zusammenhangs dieser Funktionen mit den Slater-Funktionen. Für diese gibt es eine besonders einfache Formel zur Linearisierung eines einzentrigen Produktes. Sie lautet (Füster und Steinborn 1978b, S.5, Gl. (6.2))

$$\chi_{n_1, \ell_1}^{m_1}(\alpha, r) \chi_{n_2, \ell_2}^{m_2}(\beta, r) = \frac{\alpha^{n_1-1} \beta^{n_2-1}}{(\alpha + \beta)^{n_1+n_2-2}} \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \ell m_1 + m_2 | \ell_1 m_1 | \ell_2 m_2 \rangle \chi_{n_1+n_2-1, \ell}^{m_1+m_2}(\alpha + \beta, r). \quad (3.5-7)$$

Um nun das Produkt von  $B$ -Funktionen zu linearisieren, schreibt man jede  $B$ -Funktion als endliche Summe über Slater-Funktionen und wendet die letzte Gleichung an:

$$\begin{aligned} B_{n_1, \ell_1}^{m_1}(\alpha, r) B_{n_2, \ell_2}^{m_2}(\beta, r) &= \\ &= \frac{(1/2)_{n_1-1}}{2^{\ell_1+1} (n_1 + \ell_1)!} \sum_{j=0}^{n_1-1} \frac{2^j (1-n_1)_j}{j! (2-2n_1)_j} \chi_{j+\ell_1+1, \ell_1}^{m_1}(\alpha, r) \\ &\quad \times \frac{(1/2)_{n_2-1}}{2^{\ell_2+1} (n_2 + \ell_2)!} \sum_{k=0}^{n_2-1} \frac{2^k (1-n_2)_k}{k! (2-2n_2)_k} \chi_{k+\ell_2+1, \ell_2}^{m_2}(\beta, r) \\ &= \frac{(1/2)_{n_1-1} (1/2)_{n_2-1}}{2^{\ell_1+\ell_2+2} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \sum_{j=0}^{n_1-1} \frac{2^j (1-n_1)_j}{j! (2-2n_1)_j} \sum_{k=0}^{n_2-1} \frac{2^k (1-n_2)_k}{k! (2-2n_2)_k} \\ &\quad \times \frac{\alpha^{j+\ell_1} \beta^{k+\ell_2}}{(\alpha + \beta)^{j+\ell_1+k+\ell_2}} \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \ell m_1 + m_2 | \ell_1 m_1 | \ell_2 m_2 \rangle \chi_{j+\ell_1+k+\ell_2+1, \ell}^{m_1+m_2}(\alpha + \beta, r). \end{aligned} \quad (3.5-8)$$

Man kann also ein einzentriges Produkt von  $B$ -Funktionen als eine endliche Dreifachsumme über Slater-Funktionen schreiben. Dieses Zwischenresultat kann für die Berechnung von Molekülintegralen durchaus nützlich sein, falls man die entsprechenden Integrale über Slater-Funktionen berechnen kann. Drückt man nun noch auf Kosten einer einfachen endlichen Summe die Slater-Funktionen durch  $B$ -Funktionen aus, so ergibt sich

$$\begin{aligned}
& B_{n_1, \ell_1}^{m_1}(\alpha, r) B_{n_2, \ell_2}^{m_2}(\beta, r) = \\
& = \frac{(1/2)_{n_1-1} (1/2)_{n_2-1}}{2^{\ell_1+\ell_2+2} (n_1+\ell_1)! (n_2+\ell_2)!} \sum_{j=0}^{n_1-1} \frac{2^j (1-n_1)_j}{j! (2-2n_1)_j} \sum_{k=0}^{n_2-1} \frac{2^k (1-n_2)_k}{k! (2-2n_2)_k} \\
& \times \frac{\alpha^{j+\ell_1} \beta^{k+\ell_2}}{(\alpha+\beta)^{j+\ell_1+k+\ell_2}} \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{2} \langle \ell m_1 + m_2 | \ell_1 m_1 | \ell_2 m_2 \rangle (j+k+2\Delta\ell+1)! \\
& \times \sum_{a=\lceil (j+k+2\Delta\ell+2)/2 \rceil}^{j+k+2\Delta\ell+1} \frac{(-1)^{j+k+1-a} 2^{2a+\ell-j-k-2\Delta\ell-1} (a+\ell)!}{(2a-j-k-2\Delta\ell-1)!(j+k+2\Delta\ell+1-a)!} B_{a, \ell}^{m_1+m_2}(\alpha+\beta, r).
\end{aligned} \tag{3.5-9}$$

Man sieht, daß hier ebenfalls vier endliche Summen ausreichen, um das einzentrig Produkt zweier  $B$ -Funktionen zu linearisieren. Durch Vertauschung der Summationsreihenfolge kann man die Äquivalenz dieser Darstellung zu Gl. (3.5-6) zeigen.

Die Bedeutung der obigen Beziehungen ist zweifellos darin zu sehen, daß man mit ihnen Darstellungen für Molekülintegrale herleiten kann, falls die Molekülintegrale als einzentrig Dichte ein Produkt aus zwei  $B$ -Funktionen enthalten. Wir werden in späteren Abschnitten Beispiele dafür sehen. Insbesondere kann man Ausdrücke für die Fourier-Transformierte eines einzentrigen Produktes von  $B$ -Funktionen herleiten, die keine Parameterintegration mehr enthalten. Auch diese Beziehungen werden später genauer besprochen.

Einschränkend sollte man aber gleich hinzufügen, daß auch die Darstellungen (3.5-6) und (3.5-9) mit jeweils vier inneren Summen immer noch relativ kompliziert sind. In diesem Zusammenhang mag die Beobachtung von Kranz und Steinborn interessant sein, daß mehrdimensionale Summen von ähnlicher Struktur numerische Rechnungen stark verlangsamen können (Kranz und Steinborn 1982, S. 73); diese Summen treten bei einer Beziehung (Kranz und Steinborn 1982, S. 73, Gl. (A4)) für zweizentrig Kernanziehungsintegrale vom Typ (2.6-7) über einzentrig Dichten von  $B$ -Funktionen mit gleichen Exponentialparametern auf.

### 3.5.2. Zweizentrig Produkte zweier $B$ -Funktionen

Ausgehend von den entsprechenden Beziehungen für reduzierte Bessel-Funktionen werden in diesem Abschnitt eindimensionale Integraldarstellungen für zweizentrig Produkte von  $B$ -Funktionen hergeleitet.

Die grundlegende Bedeutung der Formeln dieses Abschnitts ist darin zu sehen, daß – ähnlich wie bei der Anwendung von Additionstheoremen – die Zahl der Zentren erniedrigt wird. Im wesentlichen kann man zweizentrig Dichten als Integrale über einzentrig Dichten schreiben. An die Stelle u. U. mehrfacher, unendlicher Reihen bei Additionstheoremen tritt hier eine einfache eindimensionale Integration.

Multipliziert man die Integraldarstellung (3.3-28) eines zweizentrigten Produktes von reduzierten Bessel-Funktionen in geeigneter Weise mit Kugelfunktionen und Konstanten, so erhält man die Darstellung

$$\begin{aligned} \left[ B_{n_1, \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \right]^* B_{n_2, \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2) &= \frac{\left[ \mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1}(\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell_2}^{m_2}(\beta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2))}{(2\pi)^{1/2} 2^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \\ &\times \int_0^1 \frac{t^{n_1} (1-t)^{n_2}}{[t(1-t)]^{3/2}} \widehat{k}_{n_1 + n_2 - 1} \left( \sqrt{\left( \frac{\alpha^2}{t} + \frac{\beta^2}{1-t} \right) (\mathbf{r} - \mathcal{R}_{21}(t))^2 + \frac{\alpha^2 \beta^2 R_{21}^2}{\alpha^2(1-t) + \beta^2 t}} \right) dt. \end{aligned} \quad (3.5-10)$$

Man kann ein zweizentriges Produkt von  $B$ -Funktionen auch unter Einbeziehung der beiden Kugelfunktionen in eine Form bringen, in der alle von  $\mathbf{r}$  abhängigen funktionalen Bestandteile für jeden Wert der Integrationsvariablen  $t$  an einem gemeinsamen Zentrum sitzen. Dazu muß man nur die Kugelfunktionen mit unter das Integralzeichen schreiben und das Additionstheorem (B.3-4) zweimal verwenden. Man erhält

$$\begin{aligned} \left[ B_{n_1, \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \right]^* B_{n_2, \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2) &= \frac{(4\pi)^2 \alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_2}}{(2\pi)^{1/2} 2^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \\ &\times \int_0^1 t^{n_1 - 3/2} (1-t)^{n_2 - 3/2} \sum_{\ell'_1, m'_1} G(\ell_1 m_1 | \ell'_1 m'_1) \sum_{\ell'_2, m'_2} G(\ell_2 m_2 | \ell'_2 m'_2) \\ &\times \left[ \mathcal{Y}_{\ell'_1 - \ell_1}^{m_1 - m'_1}(\mathcal{R}_{21}(t) - \mathbf{R}_1) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell'_2 - \ell_2}^{m_2 - m'_2}(\mathcal{R}_{21}(t) - \mathbf{R}_2) \\ &\times \left[ \mathcal{Y}_{\ell'_1}^{m'_1}(\mathbf{r} - \mathcal{R}_{21}(t)) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell'_2}^{m'_2}(\mathbf{r} - \mathcal{R}_{21}(t)) \\ &\times \widehat{k}_{n_1 + n_2 - 1} \left( \sqrt{\left( \frac{\alpha^2}{t} + \frac{\beta^2}{1-t} \right) (\mathbf{r} - \mathcal{R}_{21}(t))^2 + \frac{\alpha^2 \beta^2}{\alpha^2(1-t) + \beta^2 t} R_{21}^2} \right) dt. \end{aligned} \quad (3.5-11)$$

Nun kann man schließlich die Kopplungsregel (B.3-3) der regulären Kugelfunktionen auf die beiden Kugelfunktionen mit dem gleichen Argument in der vorletzten Zeile der letzten Gleichung anwenden. Man erhält

$$\begin{aligned} \left[ B_{n_1, \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \right]^* B_{n_2, \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2) &= \frac{(4\pi)^2 \alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_2}}{(2\pi)^{1/2} 2^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \\ &\times \int_0^1 t^{n_1 - 3/2} (1-t)^{n_2 - 3/2} \sum_{\ell'_1, m'_1} G(\ell_1 m_1 | \ell'_1 m'_1) \sum_{\ell'_2, m'_2} G(\ell_2 m_2 | \ell'_2 m'_2) \\ &\times \left[ \mathcal{Y}_{\ell'_1 - \ell_1}^{m_1 - m'_1}(\mathcal{R}_{21}(t) - \mathbf{R}_1) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell'_2 - \ell_2}^{m_2 - m'_2}(\mathcal{R}_{21}(t) - \mathbf{R}_2) \times \end{aligned} \quad (3.5-12)$$

$$\times \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} {}^{(2)}(\ell'_2 m'_2 | \ell'_1 m'_1 | \ell m'_2 - m'_1) |r - \mathcal{R}_{21}(t)|^{2\Delta\ell} \mathcal{Y}_{\ell}^{m'_2 - m'_1}(r - \mathcal{R}_{21}(t)) \\ \times \hat{k}_{n_1+n_2-1} \left( \sqrt{\left(\frac{\alpha^2}{t} + \frac{\beta^2}{1-t}\right) (r - \mathcal{R}_{21}(t))^2 + \frac{\alpha^2 \beta^2}{\alpha^2(1-t) + \beta^2 t} R_{21}^2} \right) dt.$$

Dies ist eine eindimensionale Integraldarstellung mit einem Integranden, der im wesentlichen die Struktur „gerade Potenz mal reduzierte Bessel-Funktion mal Kugelfunktion“ hat.

In all diesen Integraldarstellungen sind einige oder alle  $r$ -abhängigen Bestandteile des Integranden an den Orten

$$\mathcal{R}_{21}(t) = \begin{cases} \mathbf{R}_1 & \text{im Spezialfall } \mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_2, \\ (1-t)\mathbf{R}_1 + t\mathbf{R}_2 & \text{im Spezialfall } \alpha = \beta, \\ \frac{\alpha^2(1-t)\mathbf{R}_1 + \beta^2 t\mathbf{R}_2}{\alpha^2(1-t) + \beta^2 t} & \text{im allgemeinen Fall} \end{cases} \quad (3.5-13)$$

zentriert. Aus dieser Beziehung folgt, daß alle diese  $t$ -abhängigen Zentren auf der Verbindungslinie zwischen den ursprünglichen Zentren  $\mathbf{R}_1$  und  $\mathbf{R}_2$  liegen. Den Endpunkten des Intervalls  $(0, 1)$  entsprechen dabei die beiden Vektoren  $\mathbf{R}_1$  und  $\mathbf{R}_2$ . Die Abhängigkeit von  $t$  wird dabei durch eine Möbius-Transformation beschrieben. Möbius-Transformationen werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch eine wichtige Rolle spielen, wenn auch in völlig anderem Zusammenhang.

Die reduzierten Bessel-Funktionen in all diesen Integraldarstellungen kann man als  $\kappa$ -Funktion schreiben. Wegen der Definition der  $\kappa$ -Funktionen vergleiche man Gl. (3.2-44). Es gilt

$$\hat{k}_{n_1+n_2-1} \left( \sqrt{\left(\frac{\alpha^2}{t} + \frac{\beta^2}{1-t}\right) (r - \mathcal{R}_{21}(t))^2 + \frac{\alpha^2 \beta^2}{\alpha^2(1-t) + \beta^2 t} R_{21}^2} \right) = \\ = \kappa_{n_1+n_2-1} \left( \frac{\alpha \beta R_{21}}{[\alpha^2(1-t) + \beta^2 t]^{1/2}}, \sqrt{\frac{\alpha^2}{t} + \frac{\beta^2}{1-t}}; r - \mathcal{R}_{21}(t) \right). \quad (3.5-14)$$

Dies hat zur Folge, daß man auch nach Fourier-Transformation z. B. von Gl. (3.5-12) eine eindimensionale Integraldarstellung über  $\kappa$ -Funktionen erhält. Dieser Punkt wird später ausführlich behandelt.

Für  $\alpha = \beta$  vereinfacht sich der Integrand aller drei angegebenen Integraldarstellungen wegen

$$\hat{k}_{n_1+n_2-1} \left( \alpha \sqrt{\left(\frac{1}{t(1-t)}\right) (r - \mathcal{R}_{21}(t))^2 + R_{21}^2} \right) = \\ = \kappa_{n_1+n_2-1} \left( \alpha R_{21}, \alpha [t(1-t)]^{-1/2}; r - \mathcal{R}_{21}(t) \right) \quad (3.5-15)$$



---

beträchtlich.

Welche der angegebenen Formen der eindimensionalen Integraldarstellung vorzuziehen ist, hängt vom jeweiligen Anwendungsbereich ab.

Hervorgehoben sei, daß die oben angegebenen Formeln die anscheinend ersten eindimensionalen Integraldarstellungen für zweizentrige Produkte von  $B$ -Funktionen im Ortsraum sind. Bisher waren nur eindimensionale Integraldarstellungen für die Fourier-Transformierte einer zweizentrigten Dichte bekannt. Auf diese wird in einem späteren Abschnitt eingegangen.

Rekursionsbeziehungen für zweizentrige Dichten zweier  $B$ -Funktionen werden in Anhang D behandelt.

## 4. Integraltransformationen zur Behandlung von Molekülintegralen mit $B$ -Funktionen

### 4.1. Integraltransformationen im allgemeinen

#### 4.1.1. Einführung

In diesem Kapitel sollen die Methoden vorgestellt werden, mit denen die analytischen Resultate dieser Arbeit gewonnen wurden. Bei den hier besprochenen Methoden handelt es sich um Integraltransformationen. Es soll ein Überblick über die Strukturen gegeben werden, die den verschiedenen Methoden zugrundeliegen.

Alle besprochenen Methoden dienen zur Herleitung von Integraldarstellungen für Molekülintegrale mit  $B$ -Funktionen. Die detaillierte Form dieser Darstellungen ist nicht das Thema dieses Kapitels und wird später behandelt. Stattdessen soll ganz abstrakt die Vorgehensweise der einzelnen Methoden beschrieben werden. In diesem Sinne sind die Integraldarstellungen in diesem Kapitel von formaler Natur.

Zwei Ziele sollen durch dieses Kapitel erreicht werden. Die Vorgehensweise bei den jeweiligen Methoden soll klar herausgearbeitet werden, ohne daß man durch technische Details der Herleitung abgelenkt wird. Ferner liefert der Blick auf die Grundstrukturen der Methoden eine Möglichkeit, diese miteinander zu vergleichen.

Jede Methode wird in einem eigenen Abschnitt behandelt. Dieser beinhaltet jeweils eine Einführung in die Methode, formale Integraldarstellungen für Ein- und Zwei-Elektronen-Integrale sowie eine Bewertung der numerischen Komplexität von Methode und Integraldarstellungen.

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird außerdem ein neuer Algorithmus zur Berechnung von Zwei-Elektronen-Integralen vorgestellt. Dieser Algorithmus basiert auf Integraldarstellungen für diese Molekülintegrale, die *gleichzeitig* für alle Zwei-Elektronen-Integrale mit numerischen Quadraturverfahren ausgewertet werden. Dadurch kann man bei  $N$  Basisfunktionen die Zahl rechenintensiver Schritte auf  $O(N^2)$  senken, obwohl  $O(N^4)$  Integrale berechnet werden. Bei größeren Basissätzen sollte dieser Algorithmus konventionellen Berechnungsverfahren überlegen sein. Dies wird anhand einfacher Abschätzungen gezeigt.

Die Bewertung der numerischen Komplexität der mit den Integraltransformationemethoden gewonnenen Integraldarstellungen erfordert einige Vorüberlegungen. Diese sind Gegenstand des folgenden Unterabschnitts. Dort wird auch der Begriff der numerischen Komplexität etwas schärfer gefaßt.

### 4.1.2. Kriterien zur Bewertung der numerischen Komplexität

Die Abschnitte dieses Kapitels, in denen eine Integraltransformationemethode beschrieben ist, enthalten jeweils einen Unterabschnitt, in dem die numerische Komplexität der jeweiligen Methode bewertet wird. Die numerische Komplexität einer Methode bzw. der mit dieser Methode hergeleiteten Darstellungen ist hierbei die Gesamtheit aller Merkmale, die für die numerische Auswertung der Darstellungen eine Rolle spielen. Dazu gehören also die analytischen Strukturen der Darstellungen in Hinblick auf numerische Fragen, die zur Auswertung herangezogenen Algorithmen sowie der numerische Aufwand hinsichtlich Rechenzeit und Speicherbedarf.

Die Bewertung der numerischen Komplexität wird anhand der mit Hilfe der Methode hergeleiteten, formalen Integraldarstellungen der Molekülintegrale vorgenommen. Diese haben stets als Integranden ein Molekülintegral vom gleichen Typ, aber mit anderen Basisfunktionen. Dieses Molekülintegral wird im folgenden als *inneres Molekülintegral* bezeichnet. Bei geschickter Wahl der Methode kann die Zahl der Zentren des inneren Molekülintegrals geringer sein als beim ursprünglichen Integral.

Als ein Kriterium zur Bewertung der numerischen Komplexität kann man die Dimension der Integraldarstellung heranziehen. Mit ihrer Hilfe kann man in einfacher Weise die Zahl der inneren Molekülintegrale abschätzen, die man je Molekülintegral mit  $B$ -Funktionen zu berechnen hat.

Neben der Zahl der zu berechnenden inneren Molekülintegrale ist ein weiteres Kriterium der numerische Aufwand hinsichtlich Rechenzeit und Speicherbedarf, der für die Auswertung der inneren Molekülintegrale anfällt.

Es sei hier ausdrücklich vermerkt, daß es bei dieser Bewertung nicht um den grundsätzlichen Vergleich der verwandten Basissätze geht. Dieser müßte neben dem Zeitbedarf zur Berechnung eines jeweiligen Molekülintegrals auch die Zahl der überhaupt benötigten Molekülintegrale sowie ebenso die Qualität aller Ergebnisse der *ab initio* Rechnung einschließen. Dieser grundsätzliche Vergleich kann frühestens nach der Durchführung solcher kompletter Rechnungen erfolgen. Er ist nicht das Thema dieser Arbeit. Hier geht es letztlich um den Vergleich verschiedener Methoden zur Berechnung von Molekülintegralen exponentialartiger Basisfunktionen. Der Basissatz ist also fest gewählt.

Die Bewertung der numerischen Komplexität der mit den Integraltransformationemethoden gewonnenen Integraldarstellungen ist allein aufgrund der jeweils angegebenen, mehr formalen Beziehungen natürlich nicht vollständig durchzuführen. Insofern sind die Ergebnisse des jeweiligen Abschnitts eher vorläufiger Natur, solange man die entsprechenden Darstellungen nicht im Detail ausgearbeitet und in Programme umgesetzt hat.

Diese Programme muß man wiederum mit dem Abschneiden von anderen Programmen

vergleichen, die auf mit anderen Methoden gewonnenen Darstellungen beruhen. Dieser Vergleich sollte möglichst so vonstatten gehen, daß alle Programme auf dem gleichen Computer miteinander konkurrieren.

Aber auch dann ist noch die Einschränkung zu machen, daß man so eigentlich nicht die Methoden zur Gewinnung der Darstellungen miteinander vergleicht, sondern die gewonnenen Darstellungen *einschließlich ihrer Umsetzung in Computerprogramme*.

Mit anderen Worten: Der faire Vergleich von Methoden zur Berechnung von Molekülintegralen ist sehr schwierig. Man sollte möglichst viele Vergleichsmöglichkeiten berücksichtigen.

Neben dem Vergleich von Programmen aufgrund ihres Zeit- und Speicherbedarfs sollte man also auch versuchen, die numerische Komplexität der zugrundeliegenden Algorithmen schon aufgrund ihrer analytischen Darstellungen einzuordnen. Die Ergebnisse dieses Kapitels kann man als Schritte in diese Richtung auffassen. Sie dienen auch als Vorüberlegung, welche Ergebnisse man eigentlich bei der Verwendung von Integraltransformationmethoden und Integraldarstellungen für Molekülintegrale sinnvollerweise erwarten darf.

## 4.2. Laplace-Transformationsmethode

### 4.2.1. Einführung

In diesem Abschnitt soll eine Methode zur Behandlung von Molekülintegralen mit  $B$ -Funktionen besprochen werden, die auf den äquivalenten Integraldarstellungen (3.4-49), (3.4-50) und (3.4-51) der  $B$ -Funktionen beruht. Wie Gl. (3.4-51) zeigt, kann man die  $B$ -Funktionen als Laplace-Transformierte von sphärischen Gauß-Funktionen auffassen. Genauer kann man dies unter Verwendung der Definition (2.4-2) auch als

$$\begin{aligned} B_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) &= \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\alpha^{2n+\ell-1}}{2^{n+\ell/2}(n+\ell)!} \int_0^\infty (2t)^{n+\ell/2-3/2} e^{-\alpha^2 t} G_\ell^m((4t)^{-1/2}, \mathbf{r}) dt \\ &= \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\alpha^{2n+\ell-1}}{2^{n+\ell/2}(n+\ell)!} \mathcal{L} \left\{ (2t)^{n+\ell/2-3/2} G_\ell^m((4t)^{-1/2}, \mathbf{r}); \alpha^2 \right\} \end{aligned} \quad (4.2-1)$$

schreiben. Wegen dieses Zusammenhangs soll die gesamte Methode als „Laplace-Transformationsmethode“ bezeichnet werden. Die ebenfalls denkbare Bezeichnung „Gauß-Transformationsmethode“ wird nicht verwendet, da sie irreführend ist. Die Gauß-Transformation ist nämlich eine bekannte Integraltransformation (MOS, S. 398, S. 465). Für den  $d$ -dimensionalen Raum kann man die Definition

$$\mathcal{G}f(\mathbf{x}) = \int e^{-\alpha^2(\mathbf{x}-\mathbf{y})^2} f(\mathbf{y}) d^d \mathbf{y} \quad (4.2-2)$$

für festen Parameter  $\alpha$  verwenden. Dies ist nicht von der Form der Gleichung (4.2-1).

In diesem Kapitel soll nur die allgemeine Struktur der Methode behandelt werden, nicht aber konkrete Darstellungen für die Molekülintegrale. Diese werden nötigenfalls in folgenden Kapiteln gesondert aufgeführt.

Die Laplace-Transformationsmethode zur Berechnung von Molekülintegralen mit  $B$ -Funktionen besteht nun darin, jede in der Definition des Molekülintegrals auftauchende  $B$ -Funktion durch ein Parameterintegral über eine sphärische Gauß-Funktion zu ersetzen. Man erhält eine i.a. mehrdimensionale Integraldarstellung, die im Integrand ein Molekülintegral vom gleichen Typ enthält, jedoch mit sphärischen Gauß-Funktionen als Basissatz. Darstellungen für diese Molekülintegrale dürfen jedoch als bekannt vorausgesetzt werden. Alle die Molekülintegrale mit Gauß-Funktionen, die in molekularen *ab initio* Rechnungen auftreten, kann man über die Hilfsfunktion (Shavitt 1963)

$$F_m(t) = \int_0^1 u^{2m} e^{-tu^2} du \quad (4.2-3)$$

ausdrücken, zu deren numerischer Auswertung eine Reihe effizienter Algorithmen (Groten-dorst und Steinborn 1986 (und Zitate darin); Weniger und Steinborn 1989) bekannt sind.

Im Prinzip ist die Laplace-Transformationsmethode zur Auswertung von Molekülintegralen schon ziemlich alt. Sie geht zurück auf eine Arbeit von Kikuchi (Kikuchi 1954), in der der Gebrauch einer Integraldarstellung für die Berechnung von Molekülintegralen mit  $1s$ -Slater-Funktionen vorgeschlagen wurde. Eine modifizierte Integraldarstellung (Shavitt und Karplus 1963)

$$e^{-\alpha r} = (\alpha/2)\pi^{-1/2} \int_0^\infty s^{-3/2} e^{-\alpha^2/(4s) - sr^2} ds \quad (4.2-4)$$

wurde benutzt (Shavitt und Karplus 1965), um mehrdimensionale Integraldarstellungen für Elektron-Elektron-Wechselwirkungsintegrale mit Slater-Funktionen vom Typ  $1s$ ,  $2s$  und  $2p$  sowie Kernanziehungsintegrale mit  $1s$ -Slater-Funktionen anzugeben.<sup>1</sup> Allerdings wurden in diesen Arbeiten eine Vielzahl von Koordinatentransformationen durchgeführt, um schließlich in der Lage zu sein, eine der Parameterintegrationen durchzuführen. Wir werden bei der Behandlung der Bessel-Transformationsmethode sehen, daß diese – obwohl sicherlich verwandt mit der Laplace-Transformationsmethode – entsprechende Integraldarstellungen wesentlich eleganter herzuleiten erlaubt.

<sup>1</sup> Verallgemeinerungen der Methode auf andere Operatoren anstelle des Coulomb-Potentials wurden ebenfalls untersucht (Kern und Karplus 1965; Bowers 1974).

Eine Variante der Laplace-Transformationsmethode macht von der Laplace-Darstellung (ET1, S. 137, Gl. (4.3.1); Filter und Steinborn 1978a, S. 83, Gl. (6.5))

$$r^{-1} = \pi^{-1/2} \int_0^{\infty} s^{-1/2} e^{-sr^2} ds \quad (4.2-5)$$

des Coulomb-Potentials Gebrauch. Wird diese Darstellung zusätzlich zur Laplace-Darstellung (4.2-1) der  $B$ -Funktionen bei Kernanziehungs- und Wechselwirkungsintegralen verwendet, so erhält man um den Preis einer zusätzlichen Parameterintegration eine mehrdimensionale Integraldarstellung, deren Integrand nur noch ein Molekülintegral über sphärische Gauß-Funktionen enthält, was man demnach elementar berechnen kann. Man sollte allerdings beachten, daß die Laplace-Darstellung des Coulomb-Potentials einen Integranden hat, der bei  $s = 0$  eine divergente Wurzelsingularität aufweist. Diese kann dazu führen, daß auf einer Hyperfläche am Rand des Integrationsvolumens der Integrand der mehrdimensionalen Integraldarstellung ebenfalls divergiert. Die numerische Auswertung der in dieser Variante gewonnenen Integraldarstellung bedarf daher einer sorgfältigen Behandlung.

#### 4.2.2. Ein-Elektron-Integrale

In diesem Abschnitt besprechen wir anhand einer mehr formalen Darstellung die Anwendung der Laplace-Transformationsmethode auf Molekülintegrale vom Typ

$$I[\hat{A}, \Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \int [\Phi_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)]^* \hat{A} \Phi_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) d^3r. \quad (4.2-6)$$

Hier ist  $\hat{A}$  ein zunächst (fast) beliebiger Ein-Elektron-Operator, der je nach Zusammenhang der Einheitsoperator (Überlappungsintegrale), der Laplace-Operator<sup>2</sup> (Integrale der kinetischen Energie) oder der Coulomb-Operator (Kernanziehungsintegrale) sein kann.

Bezüglich der Orbitalfunktionen  $\{\Phi_j\}$  setzen wir voraus, daß sie eine Integraldarstellung vom Typ

$$\Phi_j(\mathbf{r}) = \int_0^{\infty} f_j(u) G_j(u, \mathbf{r}) du, \quad (j = 1, 2) \quad (4.2-7)$$

mit reellen Funktionen  $\{f_j\}$  besitzen. Unter den Funktionen  $\{G_j\}$  kann man sich z. B. sphärische Gauß-Funktionen vorstellen. Setzt man diese Integraldarstellung ein, so folgt bei

<sup>2</sup> Hier ist  $\Delta$ , nicht  $\mathcal{L}$  gemeint.

Vertauschung der Integrationsreihenfolge

$$I[\hat{A}, \Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \int_0^\infty du_1 f_1(u_1) \int_0^\infty du_2 f_2(u_2) \int [G_1(u_1, \mathbf{r} - \mathbf{R}_1)]^* \hat{A} G_2(u_2, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2) d^3 r. \quad (4.2-8)$$

Kann man nun das Molekülintegral über die Funktionen  $G_1$  und  $G_2$  geschlossen ausführen,

$$g_{12}(u_1, u_2, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \int [G_1(u_1, \mathbf{r} - \mathbf{R}_1)]^* \hat{A} G_2(u_2, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2) d^3 r, \quad (4.2-9)$$

so erhält man die zweidimensionale Integraldarstellung

$$I[\hat{A}, \Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \int_0^\infty du_1 f_1(u_1) \int_0^\infty du_2 f_2(u_2) g_{12}(u_1, u_2, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2). \quad (4.2-10)$$

Ob man diese Darstellung noch vereinfachen kann, hängt von der genauen funktionalen Form des Ausdruckes  $g_{12}$  für das Molekülintegral mit den Funktionen  $\{G_j\}$  ab und kann daher nicht allgemein entschieden werden.

Gilt  $\hat{A} = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_3|^{-1}$  wie im Falle eines (mehrzentrigen) Kernanziehungsintegrals, so kann man für das Molekülintegral mit den Funktionen  $\{G_j\}$  die Darstellung

$$\begin{aligned} g_{12}(u_1, u_2, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) &= \int [G_1(u_1, \mathbf{r} - \mathbf{R}_1)]^* |\mathbf{r} - \mathbf{R}_3|^{-1} G_2(u_2, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2) d^3 r \\ &= \pi^{-1/2} \int_0^\infty s^{-1/2} \int [G_1(u_1, \mathbf{r} - \mathbf{R}_1)]^* G_2(u_2, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2) e^{-s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_3)^2} d^3 r ds \end{aligned} \quad (4.2-11)$$

angeben. Sind die Funktionen  $\{G_j\}$  Gauß-Funktionen, so ist das innere Integral hier elementar lösbar und kann im wesentlichen als eine Gauß-Funktion in den Variablen  $R_{21}$ ,  $R_{31}$  und  $R_{32}$  geschrieben werden. Dies entspricht der oben erwähnten Variante der Laplace-Transformationsmethode. Dann erhält man eine dreidimensionale Integraldarstellung.

### 4.2.3. Zwei-Elektronen-Integrale

In diesem Abschnitt wird die Anwendung der Laplace-Transformationsmethode auf Integrale vom Typ

$$\begin{aligned} J[\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4) \\ = \iint [\Phi_1(\mathbf{x} - \mathbf{R}_1)]^* \Phi_2(\mathbf{x} - \mathbf{R}_2) \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} [\Phi_3(\mathbf{y} - \mathbf{R}_3)]^* \Phi_4(\mathbf{y} - \mathbf{R}_4) d^3 x d^3 y \end{aligned} \quad (4.2-12)$$

skizziert. Bezüglich der Funktionen  $\{\Phi_j\}$  setzen wir die Gültigkeit der Integraldarstellungen

$$\Phi_j(\mathbf{r}) = \int_0^\infty f_j(u) G_j(u, \mathbf{r}) du, \quad (j = 1, 2, 3, 4) \quad (4.2-13)$$

voraus. Einsetzen dieser Darstellung liefert

$$\begin{aligned} J[\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4) &= \int_0^\infty du_1 f_1(u_1) \int_0^\infty du_2 f_2(u_2) \int_0^\infty du_3 f_3(u_3) \int_0^\infty du_4 f_4(u_4) \\ &\times \left[ \iint [G_1(u_1, \mathbf{x} - \mathbf{R}_1)]^* G_2(u_2, \mathbf{x} - \mathbf{R}_2) \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} [G_3(u_3, \mathbf{y} - \mathbf{R}_3)]^* G_4(u_4, \mathbf{y} - \mathbf{R}_4) d^3x d^3y \right]. \end{aligned} \quad (4.2-14)$$

Man erkennt, daß dies eine vierdimensionale Integraldarstellung ist, wenn man das Elektron-Elektron-Wechselwirkungsintegral der Funktionen  $\{G_j\}$  im Integranden als eine Art spezielle Funktion der  $u_i$  für  $i = 1, 2, 3, 4$  auffaßt. Für Gauß-Funktionen  $\{G_j\}$  kann man dieses Integral – wie bereits erwähnt – über Hilfsfunktionen  $F_m(t)$ , die in Gl. (4.2-3) definiert sind, vollständig berechnen.

Setzt man die Laplace-Darstellung (4.2-5) des Coulomb-Potentials ein, so erhält man eine fünfdimensionale Integraldarstellung. Diese enthält im Integranden nur elementare Funktionen, falls Gauß-Funktionen für die Funktionen  $\{G_j\}$  genommen werden. Genauer gilt

$$\begin{aligned} J[\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4) &= \pi^{-1/2} \int_0^\infty ds s^{-1/2} \int_0^\infty du_1 f_1(u_1) \int_0^\infty du_2 f_2(u_2) \int_0^\infty du_3 f_3(u_3) \int_0^\infty du_4 f_4(u_4) \\ &\times \iint [G_1(u_1, \mathbf{x} - \mathbf{R}_1)]^* G_2(u_2, \mathbf{x} - \mathbf{R}_2) e^{-s(\mathbf{x}-\mathbf{y})^2} [G_3(u_3, \mathbf{y} - \mathbf{R}_3)]^* G_4(u_4, \mathbf{y} - \mathbf{R}_4) d^3x d^3y. \end{aligned} \quad (4.2-15)$$

Das sechsdimensionale Integral in der dritten Zeile dieser Formel wird also als relativ einfache Funktion der fünf Variablen  $s, u_j$ , ( $j = 1, 2, 3, 4$ ) betrachtet. Die Vektoren  $\mathbf{R}_j$  für  $j = 1, 2, 3, 4$  spielen die Rolle von Parametern. Als Funktion dieser Parameter betrachtet, ist dieses innere Integral im Falle von Gauß-Funktionen im wesentlichen selbst wieder eine Gauß-Funktion in den Variablen  $R_{jk} = |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|$ . Wie in der Einführung angedeutet, enthält der Integrand dieser Darstellung Beiträge, die für  $s = 0$  singulär werden. Dies spiegelt die singuläre Natur des Coulomb-Potentials wider.



#### 4.2.4. Bewertung der numerischen Komplexität

Aufgrund der beschriebenen Strukturen kann man den numerischen Aufwand abschätzen, den man im Rahmen der Laplace-Transformationsmethode relativ zum Aufwand bei der Berechnung der entsprechenden Molekülintegrale mit Gauß-Funktionen treiben muß. Hierzu muß man einige Annahmen über Quadraturverfahren machen, die aber vernünftig erscheinen.

Hinsichtlich der Quadraturverfahren nehmen wir an, daß es sich um Produktregeln handelt.

Für jedes eindimensionale Integral  $\int F(x) dx$  der mehrdimensionalen Integraldarstellungen wird also eine eindimensionale Quadraturregel der Form

$$Q_n F = \sum_{j=1}^n w_j F(x_j) \quad (4.2-16)$$

verwendet. Numerische Erfahrung zeigt, daß für harmlose Integranden zwischen 10 und 30 Auswertungen ausreichen, um eine für die meisten Anwendungen genügende Genauigkeit von ca. 8 bis 10 Stellen zu erzielen. Die Abszissen  $x_j$  bilden ein eindimensionales Quadraturgitter.

Der Integrand der mehrdimensionalen Integraldarstellung wird an den Stellen eines mehrdimensionalen Quadraturgitters ausgewertet, das sich bei einer Produktregel als kartesisches Produkt der eindimensionalen Gitter ergibt. Braucht man für jede eindimensionale Quadraturregel im Schnitt  $N$  Punkte, so enthält ein  $d$ -dimensionales Gitter also größenordnungsmäßig  $N^d$  Punkte.

Bei der Laplace-Transformationsmethode erhält man bei Ein-Elektron-Integralen zweidimensionale Integraldarstellungen. Wenn man keine der Integrationen analytisch ausführen kann, muß man demnach den Integranden zwischen  $10^2 = 100$  und  $30^2 = 900$  mal auswerten. Wenn für jeden Integrationspunkt im mehrdimensionalen Quadraturgitter ein entsprechendes Molekülintegral mit Gauß-Funktionen auszuwerten ist, erwartet man demnach für die Berechnung des jeweiligen Molekülintegrals mit  $B$ -Funktionen mittels der Laplace-Transformationsmethode einen hundert- bis tausendfach größeren Zeitbedarf als für das entsprechende innere Integral mit Gauß-Funktionen. Hierbei ist der Zeitbedarf für die Ausführung der Quadratursummen vernachlässigt worden.

Bei Zwei-Elektronen-Integralen ist die entsprechende Integraldarstellung vierdimensional. Demnach erfordert die Auswertung eines solchen Integrals mit der Laplace-Transformationsmethode zwischen  $10^4 = 10\,000$  und  $30^4 = 810\,000$  Auswertungen von entsprechenden Integralen mit Gauß-Funktionen.

Verwendet man zusätzlich die Laplace-Darstellung des Coulomb-Integrals, so umfaßt das jeweilige Quadraturgitter ca. 30 mal mehr Punkte. Hierbei ist angenommen worden, daß

diese Zahl von Stützstellen im  $s$ -Integral trotz der Singularität des Integranden bei  $s = 0$  ausreicht. Andererseits ist der Integrand der mehrdimensionalen Integraldarstellung jetzt einfacher und enthält keine  $F_m$ -Funktion mehr. Die Bewertung der numerischen Komplexität hängt demnach davon ab, wie viele Stützstellen eines eindimensionalen Quadraturgitters dem schwierigeren Integranden entsprechen. Hierzu sind keine genauen Aussagen möglich. Allerdings kann man die Größenordnung dieses Verhältnisses ermitteln unter der Annahme, daß die  $F_m$ -Funktionen selbst durch numerische Quadratur über die Definition (4.2-3) berechnet werden<sup>3</sup>. Dann würde man das Verhältnis auf etwa  $N$  Stützstellen pro  $F_m$ -Funktion schätzen. Die zusätzliche Verwendung der Integraldarstellung des Coulomb-Potentials kann also u. U. vergleichbare Resultate liefern.

Die Verwendung der Laplace-Transformationsmethode ohne analytische Vereinfachungen für die Berechnung von Zwei-Elektronen-Integralen scheint aufgrund der hohen Zahl der Auswertungen der Integranden kaum sinnvoll, es sei denn, es stehen *sehr* schnelle Routinen zur Berechnung der inneren Molekülintegrale mit Gauß-Funktionen zur Verfügung. Für die Berechnung dieser Molekülintegrale sei auf die Literatur verwiesen (Boys 1950; Clementi 1972; Dyczmon 1973; Ahlrichs 1974; Saunders 1975; Dupuis *et al.* 1976; Davidson 1977; Čársky und Urban 1980; Saunders 1983; Hehre *et al.* 1986, Abschnitt 3.3).

### 4.3. Bessel-Transformationsmethode

#### 4.3.1. Einführung

Die Integraldarstellungen (3.5-11) und (3.5-12) erlauben es, zweizentrig Dichten zweier  $B$ -Funktionen

$$P_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2; \mathbf{r}) = \left[ B_{n_1, \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \right]^* B_{n_2, \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2) \quad (4.3-1)$$

durch ein eindimensionales Integral über einzentrige Dichten zu schreiben. Diese einzentrigen Dichten kann man als anisotrope Verallgemeinerungen der  $\kappa$ -Funktion aus Gl. (3.2-44) auffassen. Die beiden Integraldarstellungen bleiben auch dann gültig, wenn die ursprüngliche Dichte einzentrig war. Die Integraldarstellungen wurden hergeleitet aus der Darstellung (3.3-28) eines zweizentrigten Produktes zweier reduzierter Bessel-Funktionen. Dieses Produkt wird dabei ebenfalls durch ein eindimensionales Integral repräsentiert, in dessen Integranden wiederum eine reduzierte Bessel-Funktion steht. Diese Integraldarstellung ergab sich wiederum

<sup>3</sup> In den meisten Integralpaketen wird die  $F_m$ -Funktion nicht so berechnet. Allerdings heißt das nicht, daß die Annahme einer numerischen Quadratur zu falschen Größenordnungen für die Berechnungszeiten führt.

sehr einfach, wenn man für beide reduzierte Bessel-Funktionen der zweizentrigten Dichte die Laplace-Darstellung (3.2-41) einsetzt und nach einer Koordinatentransformation eins der beiden Integrale ausführt.

Man kann diese Darstellungen zweizentrigter durch einzentrigte Dichten benutzen, um Integraldarstellungen für Molekülintegrale von  $B$ -Funktionen herzuleiten. Wegen des engen Zusammenhangs mit reduzierten Bessel-Funktionen soll diese Methode „Bessel-Transformationsmethode“<sup>4</sup> genannt werden. Die Struktur dieser Methode wird im folgenden beschrieben. Wegen des oben beschriebenen Zusammenhangs mit Laplace-Darstellungen ist die Bessel-Transformationsmethode mit der im letzten Abschnitt beschriebenen Laplace-Transformationsmethode verwandt.

Man kann bis auf Integrale der kinetischen Energie alle für LCAO-MO-Verfahren benötigten Molekülintegrale als Integrale von Dichten zweier Basisfunktionen ausdrücken. Im Falle von  $B$ -Funktionen kann man unter Verwendung von Gl. (3.4-32) die Integrale der kinetischen Energie als Differenz zweier Überlappungsintegrale schreiben. Demnach kann man alle Molekülintegrale von  $B$ -Funktionen mit der Bessel-Transformationsmethode behandeln.

Um die Methode klar herauszuarbeiten, betrachten wir allgemein Dichten vom Typ

$$P[\Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2; \mathbf{r}) = [\Phi_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)]^* \Phi_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2), \quad (4.3-2)$$

für die eine Integraldarstellung

$$P[\Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2; \mathbf{r}) = \int_0^1 dt h_{12}(t) b_{12}(t, \mathbf{r} - \mathcal{R}_{21}(t)) \quad (4.3-3)$$

existiert. Die sich ergebenden Darstellungen der Molekülintegrale werden im folgenden beschrieben.

#### 4.3.2. Ein-Elektron-Integrale

In diesem Abschnitt betrachten wir Integrale vom Typ

$$I'[F, \Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \int F(\mathbf{r}) [\Phi_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)]^* \Phi_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) d^3r. \quad (4.3-4)$$

<sup>4</sup> Es gibt keine „Bessel-Transformation“ in Analogie zur Laplace- oder Fourier-Transformation. Trotzdem kann man die Bessel-Transformationsmethode der Fourier-Transformationsmethode und der Laplace-Transformationsmethode als *Integraltransformationsmethode zur Behandlung von Molekülintegralen* an die Seite stellen.

Die Funktion  $F(\mathbf{r})$  kann man als Multiplikationsoperator auffassen. Für Überlappungsintegrale gilt  $F(\mathbf{r}) = 1$ , für Kernanziehungsintegrale dagegen  $F(\mathbf{r}) = |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^{-1}$ . Man sieht sofort, daß man diese Integrale auch schreiben kann als Integrale über die Dichte (4.3-2):

$$I'[F, \Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \int F(\mathbf{r}) P[\Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2; \mathbf{r}) d^3r. \quad (4.3-5)$$

Setzt man die Integraldarstellung (4.3-3) ein, so folgt

$$I'[F, \Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \int_0^1 dt h_{12}(t) \int F(\mathbf{r}) b_{12}(t, \mathbf{r} - \mathcal{R}_{21}(t)) d^3r. \quad (4.3-6)$$

Dies kann man interpretieren als eine eindimensionale Integraldarstellung, die im Integranden wieder ein Molekülintegral enthält. Die Zentrenzahl dieses Integrals ist aber um Eins erniedrigt gegenüber dem ursprünglichen Molekülintegral. Wenn man in der Lage ist, das Molekülintegral mit der niedrigeren Zahl der Zentren zu berechnen, hat man eine explizit eindimensionale Integraldarstellung des ursprünglichen Molekülintegrals gewonnen.

Im Falle von Überlappungsintegralen, also für  $F(\mathbf{r}) = 1$ , kann man im inneren Integral die Koordinatentransformation  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathcal{R}_{21}(t)$  vornehmen. Man erhält

$$\int b_{12}(t, \mathbf{r} - \mathcal{R}_{21}(t)) d^3r = \int b_{12}(t, \mathbf{r}) d^3r. \quad (4.3-7)$$

Verwendet man dieses Resultat in Gl. (4.3-6), so ergibt sich die vereinfachte Beziehung

$$I'[1, \Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \int_0^1 dt h_{12}(t) \int b_{12}(t, \mathbf{r}) d^3r. \quad (4.3-8)$$

Diese Darstellung zeigt, daß man die Winkelintegrationen im Integral über  $\mathbf{r}$  ausführen kann, falls  $b_{12}(t, \mathbf{r})$  eine Summe von sphärischen Tensoren bezüglich  $\mathbf{r}$  ist. Dies ist zum Beispiel für  $B$ -Funktionen bei Verwendung der Darstellung (3.5-12) der Fall. Es verbleibt nur ein Radialintegral analytisch zu lösen, um eine explizit eindimensionale Integraldarstellung zu erhalten.

Liegt ein Kernanziehungsintegral mit  $F(\mathbf{r}) = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_3|^{-1}$  vor, so ergibt sich die Darstellung

$$I'[F, \Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \int_0^1 dt h_{12}(t) \int |\mathbf{r} - \mathbf{R}_3|^{-1} b_{12}(t, \mathbf{r} - \mathcal{R}_{21}(t)) d^3r. \quad (4.3-9)$$

Auch hier kann man die Koordinatentransformation  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathcal{R}_{21}(t)$  ausführen. Es folgt

$$I'[F, \Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \int_0^1 dt h_{12}(t) \int |\mathbf{r} - \mathbf{R}_3 + \mathcal{R}_{21}(t)|^{-1} b_{12}(t, \mathbf{r}) d^3 r. \quad (4.3-10)$$

Eine Methode, das Integral über  $\mathbf{r}$  weiter zu bearbeiten, ist die Verwendung der Laplace-Entwicklung (B.1-5) des Coulomb-Potentials. Ist  $b_{12}(t, \mathbf{r})$  eine Summe von sphärischen Tensoren bezüglich  $\mathbf{r}$ , so kann man dann die Winkelintegrationen im Integral über  $\mathbf{r}$  ausführen. Aufgrund der Zweibereichsform der Laplace-Entwicklung verbleiben dann zwei eindimensionale Integrale über  $r$ . Diese muß man entweder analytisch oder numerisch berechnen. Gelingt die analytische Lösung der beiden Integrale über  $r$ , obwohl sie variable Grenzen haben, so ist die entstehende Integraldarstellung des Integrales  $I'$  eindimensional, im gegenteiligen Fall aber zweidimensional. Wir werden sehen, daß man für die beiden Radialintegrale Darstellungen über relativ leicht zu berechnende Hilfsfunktionen angeben kann. Auch für diesen Integraltyp werden wir also im folgenden von eindimensionalen Integraldarstellungen ausgehen.

Man kann also bei Verwendung der Bessel-Transformationsmethode für die üblicherweise auftretenden Ein-Elektron-Integrale eindimensionale Integraldarstellungen angeben.

### 4.3.3. Zwei-Elektronen-Integrale

In diesem Abschnitt betrachten wir Elektron-Elektron-Wechselwirkungsintegrale vom Typ

$$\begin{aligned} J[\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4) \\ = \iint [\Phi_1(\mathbf{x} - \mathbf{R}_1)]^* \Phi_2(\mathbf{x} - \mathbf{R}_2) \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} [\Phi_3(\mathbf{y} - \mathbf{R}_3)]^* \Phi_4(\mathbf{y} - \mathbf{R}_4) d^3 x d^3 y. \end{aligned} \quad (4.3-11)$$

Ersichtlich tauchen hier wieder Dichten vom Typ (4.3-2) auf. Setzt man deren Integraldarstellungen gemäß (4.3-3) ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} J[\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4) = \int_0^1 ds h_{12}(s) \int_0^1 dt h_{34}(t) \\ \times \iint b_{12}(s, \mathbf{x} - \mathcal{R}_{21}(s)) \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} b_{34}(t, \mathbf{y} - \mathcal{R}_{43}(t)) d^3 x d^3 y. \end{aligned} \quad (4.3-12)$$

Durch Verwendung der Integraldarstellung hat man also zunächst die Zahl der Zentren der auftretenden Molekülintegrale erniedrigen können.

Die Frage ist jetzt, ob man das in der letzten Gleichung im Integranden neu auftretende Molekülintegral analytisch berechnen kann. Hilfreich wären auch einfache Integraldarstellungen für dieses Integral. Eine Methode zur Behandlung von Molekülintegralen von diesem Typ ist die Fourier-Transformationsmethode. Sie wird im folgenden Abschnitt besprochen. In vorliegendem Abschnitt soll dagegen eine Beobachtung geschildert werden, die man benutzen kann, um relativ einfache Integraldarstellungen zu erhalten.

Betrachtet man die Integraldarstellung (3.5-11) oder eine der verwandten Formen, so erkennt man, daß der Integrand wesentlich durch das Auftreten von reduzierten Bessel-Funktionen vom Typ

$$\hat{k}_n \left( \sqrt{\alpha^2 (\mathbf{x} - \mathcal{R}(t))^2 + \beta^2 R^2} \right) \quad (4.3-13)$$

bestimmt ist. Für jede zweizentrigte Dichte zweier  $B$ -Funktionen tritt eine reduzierte Bessel-Funktion auf. Jeder Funktion  $b$  in Gl. (4.3-12) entspricht also eine reduzierte Bessel-Funktion. Obwohl die eine von  $\mathbf{x}$ , die andere aber von  $\mathbf{y}$  abhängt, kann man eine weitere eindimensionale Integraldarstellung, nämlich die grundlegende Darstellung (3.3-24), benutzen, um das Produkt der beiden reduzierten Bessel-Funktionen als Integral einer weiteren reduzierten Bessel-Funktion zu schreiben. In der mehr formalen Schreibweise dieses Kapitels kann man das beispielsweise über die Gleichung

$$\begin{aligned} b_{12}(s, \mathbf{x} - \mathcal{R}_{21}(s)) b_{34}(t, \mathbf{y} - \mathcal{R}_{43}(t)) = \\ = \int_0^1 du h_{1234}(u) b_{1234}(s, t, u, \mathbf{x} - \mathcal{R}_{21}(s), \mathbf{y} - \mathcal{R}_{43}(t)) \end{aligned} \quad (4.3-14)$$

beschreiben. Hier enthält die Funktion  $b_{1234}$  eine reduzierte Bessel-Funktion ähnlich der oben angegebenen. Es folgt

$$\begin{aligned} J[\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4) = \int_0^1 ds h_{12}(s) \int_0^1 dt h_{34}(t) \int_0^1 du h_{1234}(u) \\ \times \iint \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} b_{1234}(s, t, u, \mathbf{x} - \mathcal{R}_{21}(s), \mathbf{y} - \mathcal{R}_{43}(t)) d^3x d^3y. \end{aligned} \quad (4.3-15)$$

Diese Darstellungsform ermöglicht jetzt, durch Variablensubstitutionen die Integrale so zu verändern, daß man die Laplace-Entwicklung des Coulomb-Potentials günstig verwenden kann. Zunächst transformiert man über  $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} + \mathcal{R}_{21}(s)$  und  $\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{y} + \mathcal{R}_{43}(t)$  die gesamte Abhängigkeit von den äußeren Vektoren  $\mathbf{R}_j$  in das Coulomb-Potential. Nach einer weiteren

Transformation  $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} + \mathbf{y}$  erhält man

$$J[\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4) = \int_0^1 ds h_{12}(s) \int_0^1 dt h_{34}(t) \int_0^1 du h_{1234}(u) \quad (4.3-16)$$

$$\times \int d^3x \frac{1}{|\mathbf{x} + \mathcal{R}_{21}(s) - \mathcal{R}_{43}(t)|} \int d^3y b_{1234}(s, t, u, \mathbf{x} + \mathbf{y}, \mathbf{y}).$$

Im Argument der reduzierten Bessel-Funktion im Integral über  $\mathbf{y}$  tritt eine quadratische Form auf, wie die genaue Analyse zeigt. Diese kann man nun durch eine Koordinatentransformation diagonalisieren, die die Integrationsvariable  $\mathbf{x}$  nicht verändert. Insbesondere bleibt die Form des Coulomb-Potentials im Integral über  $\mathbf{x}$  davon unberührt. Wir werden sehen, daß man aufgrund der Diagonalisierung der quadratischen Form das Integral über  $\mathbf{y}$  geschlossen ausführen kann. Das verbleibende Integral über  $\mathbf{x}$  kann man dann mit der Laplace-Entwicklung des Coulomb-Potentials weiter vereinfachen. Insbesondere kann man alle Winkelintegrationen analytisch ausführen. Das verbleibende Radialintegral kann man über Hilfsfunktionen ausdrücken, die man gut berechnen kann. Es ergibt sich also eine dreidimensionale Integraldarstellung. Es wird sich herausstellen, daß der Integrand dieser Integraldarstellung ähnlich kompliziert ist wie der einer schon bekannten Darstellung für das betrachtete Elektron-Elektron-Wechselwirkungsintegral mit  $B$ -Funktionen. In gewisser Weise kann man das Resultat als eine Verallgemeinerung einer bekannten Darstellung (Shavitt und Karplus 1965) betrachten, die nur Gleichungen für  $\ell = 0$  und  $\ell = 1$  enthält. Wir werden sehen, daß mittels der Bessel-Transformationsmethode Darstellungen für beliebige Werte von  $\ell \geq 0$  angegeben werden können.

#### 4.3.4. Bewertung der numerischen Komplexität

Zweizentrig Dichten zweier Gauß-Funktionen kann man durch elementare Umformungen als eine einzentrig Dichte darstellen. Bei  $B$ -Funktionen<sup>5</sup> kann man zweizentrig Dichten nur mittels einer eindimensionalen Integration durch einzentrig Dichten darstellen. Das Resultat sind also Integraldarstellungen. Dies ist ein Grund der erhöhten numerischen Komplexität gegenüber Molekülintegralen mit Gauß-Funktionen.

Von entscheidender Bedeutung für die Bewertung der numerischen Komplexität sind die Dimensionalität der Integraldarstellungen sowie die Struktur der Integranden.

Wie wir bei der Bewertung der numerischen Komplexität der Laplace-Transformationsmethode gesehen haben, braucht man bei Zugrundelegung einer Produktregel für die Quadratur in der Regel  $N^d$  Auswertungen des Integranden. Hier ist  $N$  die durchschnittliche Anzahl

<sup>5</sup> Dies gilt natürlich auch für andere Basissätze exponentialartiger Funktionen.

von Abszissen, die man bei jeder der eindimensionalen Quadraturregeln braucht, aus denen die Produktregel für die  $d$ -dimensionale Integraldarstellung aufgebaut ist. Größenordnungen kann man erhalten, wenn man  $N$  im Bereich zwischen 10 und 30 ansiedelt. Diese Abschätzung beruht auf der Annahme, daß keine durch Besonderheiten wie Oszillationen oder Spitzen als schwierig einzustufende Integranden auftreten.

Geht man davon aus, daß bei Verwendung der Bessel-Transformationsmethode für Ein-Elektron-Integrale eindimensionale Integraldarstellungen vorliegen, so sollte man also mit 10 bis 30 Auswertungen der entsprechenden Integranden auskommen. Die im Integranden auftretenden Molekülintegrale kann man entweder analytisch darstellen oder auf relativ gut zu berechnende Hilfsfunktionen zurückführen.

Eine optimistische Annahme ist, daß die Berechnung dieser inneren Molekülintegrale ebenso schnell vonstatten geht wie die der entsprechenden Molekülintegrale mit Gauß-Funktionen. Diese sind ja auch entweder analytisch oder unter Verwendung von Hilfsfunktionen auswertbar. Eine pessimistische Annahme ist, daß man eine deutlich längere Zeit relativ zu Gauß-Funktionen benötigt. Genauere Werte kann man nur durch Vergleich ähnlich ausgereifter Programme erhalten.

In Verbindung mit der obigen Abschätzung von  $N$  erlaubt die optimistische Annahme die Folgerung, daß die Berechnung von Ein-Elektron-Integralen mit  $B$ -Funktionen zehn- bis dreißigmal so aufwendig ist wie die der entsprechenden Integrale mit Gauß-Funktionen. Trifft die pessimistische Annahme zu, so sind die entsprechenden Faktoren deutlich größer. Dies alles gilt bei Verwendung der mit der Bessel-Transformationsmethode hergeleiteten Integraldarstellungen.

Sehr viel schlechter sehen die Verhältnisse bei den Zwei-Elektronen-Integralen aus. Denn hier liegt eine dreidimensionale Integraldarstellung zugrunde. Bei Verwendung von Produktregeln braucht man dann aber etwa  $N^3$ , also zwischen 1000 und 27000 Auswertungen des Integranden. Dies entspricht ebensovielen Auswertungen innerer Molekülintegrale. Macht eine ebenso optimistische Annahme wie oben, so sollte die Zeit für die Berechnung eines Zwei-Elektronen-Integrale mit  $B$ -Funktionen zwischen tausendmal und knapp dreißigtausendmal größer sein als die Zeit, die man für das entsprechende Integral mit Gauß-Funktionen braucht. Man braucht aber sogar noch deutlich länger, wenn die pessimistische Annahme zutrifft.

Diese Abschätzungen berücksichtigen nicht, daß man im Falle von einzentrigen Dichten keine Integraldarstellungen verwenden muß, sondern z. B. die Darstellung (3.5-5) verwenden kann. Sie gelten hingegen für den Fall, daß alle beteiligten Dichten zweizentrig sind und man die in diesem Abschnitt besprochenen Integraldarstellungen verwendet. Für Molekülintegrale mit hoher Zahl der Zentren, also für dreizentrige Kernanziehungsintegrale und besonders für vierzentrige (oder auch dreizentrige) Elektron-Elektron-Wechselwirkungsintegrale scheint



aber die Verwendung von Integraldarstellungen sogar eine der effizienten Methoden zu sein. Die obigen Betrachtungen zeigen, daß schon aufgrund der numerischen Komplexität für diese Integrale die Rechenzeiten groß sein müssen. Die numerische Komplexität ist aber durch die Struktur des Algorithmus begründet und darf nicht fälschlich schlechter Programmierung zugeschoben werden. Letztlich sind die hohen Rechenzeiten also direkte Konsequenzen der Eigenschaften exponentialartiger Basisfunktionen, die zwar die physikalische Realität gut beschreiben, deren mathematische Eigenschaften aber eine Anwendung in Molekülrechnungen erschweren.

## 4.4. Fourier-Transformationsmethode

### 4.4.1. Einführung

Die Fourier-Transformationsmethode ist eine wichtige Methode zur Behandlung von Molekülintegralen. Dementsprechend gibt es viele Arbeiten, in denen sie besprochen und angewandt wurde, oder in denen Darstellungen untersucht wurden, die mit der Fourier-Transformationsmethode hergeleitet werden können (Prosser und Blanchard 1962; Geller 1962; Bonham *et al.* 1964; Geller und Griffith 1964; Roberts 1966; Silverstone 1966; Silverstone 1967a; Harris und Michels 1967; Silverstone 1968a; Silverstone 1968b; Harris 1969; Shakeshaft 1970; Todd *et al.* 1970; Graovac *et al.* 1973; Avery und Cook 1974; Edwards *et al.* 1979; Guidotti *et al.* 1979; Antolović und Delhalle 1980; Graovac *et al.* 1980; Steinborn 1982; Todd *et al.* 1982; Weniger 1982; Trivedi und Steinborn 1983; Weniger und Steinborn 1983a; Weniger und Steinborn 1983b; Talman 1984; Weniger und Steinborn 1984; Niukkanen 1984b; Weniger 1985; Grotendorst 1985; Grotendorst und Steinborn 1985; Bhattacharya und Dhabal 1986; Weniger *et al.* 1986b; Grotendorst *et al.* 1986; Grotendorst und Steinborn 1988; Weniger und Steinborn 1988; Steinborn 1989; Homeier und Steinborn 1990b; Steinborn und Homeier 1990). Man darf behaupten, daß die Fourier-Transformationsmethode eine der erfolgreichsten Methoden bei Mehrzentrenproblemen ist.

Dieser Erfolg beruht auf einigen grundlegenden Eigenschaften der Fourier-Transformation im dreidimensionalen Raum, für die wir die symmetrische Version verwenden (Judd 1975, S. 51, Gln. (3.15) und (3.18)):

$$f(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} \int e^{+i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \bar{f}(\mathbf{p}) d^3p, \quad (4.4-1a)$$

$$\bar{f}(\mathbf{p}) = (2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} f(\mathbf{r}) d^3r. \quad (4.4-1b)$$

Insbesondere zählen zu diesen Eigenschaften der Verschiebungssatz und das Faltungstheorem. Eine weitere, grundlegende Eigenschaft ist die Tatsache, daß die Fourier-Transformation eine invertierbare, unitäre Abbildung des Hilbert-Raums  $L_2(\mathbb{R}^3)$  auf sich ist. Außerdem ist von Bedeutung, daß das Coulomb-Potential eine sehr einfache Fourier-Transformierte hat, die man allerdings als Distribution auffassen muß. Im folgenden werden diese Eigenschaften der Reihe nach kurz dargestellt.

Der Verschiebungssatz besagt, daß die Fourier-Transformierte einer verschobenen Funktion sich als Produkt einer ebenen Welle mit der Fourier-Transformierten der ursprünglichen Funktion darstellen läßt. Ist  $g(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  die um  $\mathbf{R}$  verschobene Funktion, so gilt

$$\bar{g}(\mathbf{p}) = e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}} \bar{f}(\mathbf{p}). \quad (4.4-2)$$

Dies folgt sofort aus der Definition.

Das Faltungstheorem besagt, daß die Fourier-Transformierte der Faltung zweier Funktionen bis auf einen numerischen Faktor das Produkt der Fourier-Transformierten der beiden Funktionen ist. Ist

$$h(\mathbf{r}) = f * g(\mathbf{r}) = \int f(\mathbf{r} - \mathbf{x}) g(\mathbf{x}) d^3x, \quad (4.4-3)$$

so gilt

$$\bar{h}(\mathbf{p}) = \overline{f * g}(\mathbf{p}) = (2\pi)^{+3/2} \bar{f}(\mathbf{p}) \bar{g}(\mathbf{p}). \quad (4.4-4)$$

Dies kann man einsehen durch Einsetzen in die Definition, Vertauschung der Integrationsreihenfolge und Anwendung des Verschiebungssatzes.

Die Unitarität der durch die Fourier-Transformation vermittelten Abbildung des  $L_2(\mathbb{R}^3)$  auf sich bedeutet, daß Skalarprodukte sich nicht ändern. Es gilt also

$$\int [f(\mathbf{r})]^* g(\mathbf{r}) d^3r = \int [\bar{f}(\mathbf{p})]^* \bar{g}(\mathbf{p}) d^3p. \quad (4.4-5)$$

Diese Gleichung gilt sogar, wenn es sich bei  $f$  und  $g$  um temperierte Distributionen handelt, falls beide Integrale existieren.

Im Sinne der Theorie der Distributionen gilt die folgende Darstellung des Coulomb-Potentials

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}}{p^2} d^3p. \quad (4.4-6)$$

Es gibt viele verschiedene Möglichkeiten, diese Beziehung herzuleiten. Eine besonders einfache Ableitung basiert auf der Fourier-Darstellung einer  $B$ -Funktion. Gleichung (4.4-6) folgt sofort aus der Darstellung (Weniger *et al.* 1986b, S. 3691, Gl. (3.7)<sup>6</sup>)

$$B_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) = \frac{\alpha^{2n+\ell-1}}{2\pi^2} \int e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \frac{\mathcal{Y}_\ell^m(-i\mathbf{p})}{(\alpha^2 + p^2)^{n+\ell+1}} d^3p, \quad (4.4-7)$$

<sup>6</sup> Diese Gleichung enthält einen Druckfehler im Vorfaktor.

wenn man berücksichtigt, daß das Coulomb-Potential als Grenzfall des Yukawa-Potentials und damit einer  $B$ -Funktion geschrieben werden kann (Grotendorst 1985, S. 110, Gln. (5.3-16), (5.3-17). Homeier und Steinborn 1990b, Gl. (23)):

$$\frac{1}{r} = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{e^{-\alpha r}}{r} = (4\pi)^{1/2} \lim_{\alpha \rightarrow 0} \alpha B_{0,0}^0(\alpha, r). \quad (4.4-8)$$

Im Sinne verallgemeinerter Funktionen gilt also auch (Gel'fand und Shilov 1964, S. 194, Gl. (2))

$$(2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \frac{1}{r} d^3r = (4\pi)^{1/2} \lim_{\alpha \rightarrow 0} \alpha \bar{B}_{0,0}^0(\alpha, r) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{p^2}. \quad (4.4-9)$$

Man kann diese Darstellungen für das Coulomb-Potential und seine Fourier-Transformierte auch als mathematischen Ausdruck der Tatsache betrachten, daß das Coulomb-Potential die Green-Funktion zum Laplace-Operator ist. Denn aus der z. B. aus der Elektrostatik bekannten Poisson-Gleichung

$$\Delta \frac{1}{r} = -4\pi \delta^3(\mathbf{r}) \quad (4.4-10)$$

folgt durch Fourier-Transformation sofort, daß die Fourier-Transformierte des Coulomb-Potentials zu  $p^{-2}$  proportional sein muß.

Wir werden sehen, daß man ebenso wie bei der Bessel-Transformationsmethode auch innerhalb der Fourier-Transformationsmethode gut mit Dichten der Form

$$P[\Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2; \mathbf{r}) = [\Phi_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)]^* \Phi_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) \quad (4.4-11)$$

arbeiten kann. Eine besondere Rolle spielen dann die Fourier-Transformierten dieser Dichten. Diese seien definiert über

$$S[\Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2; \mathbf{p}) = \int e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} P[\Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2; \mathbf{r}) d^3r. \quad (4.4-12)$$

Ganz allgemein gelten die Beziehungen

$$[S[\Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2; \mathbf{p})]^* = S[\Phi_2, \Phi_1](\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_1; -\mathbf{p}) \quad (4.4-13)$$

und

$$S[\Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2; \mathbf{p}) = e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_1} S[\Phi_1, \Phi_2](0, \mathbf{R}_{21}; \mathbf{p}) \quad (4.4-14)$$

mit  $\mathbf{R}_{21} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1$ . Die erste dieser Gleichungen folgt aus der Definition, die zweite aus dem Verschiebungssatz.

Aufbauend auf diesen allgemeinen Eigenschaften der Fourier-Transformation wird in den nächsten Abschnitten gezeigt, wie Molekülintegrale mit der Fourier-Transformationsmethode behandelt werden. Dabei wird es wie in den anderen Abschnitten dieses Kapitels mehr auf die Strukturen ankommen, mit deren Hilfe dann die numerische Komplexität bewertet werden kann.

Hier soll noch einmal herausgestellt werden, daß unter den exponentialartigen Basisfunktionen die  $B$ -Funktionen die einfachste Fourier-Darstellung besitzen. Dies erklärt, wieso gerade für  $B$ -Funktionen besonders viele einfache Darstellungen für Molekülintegrale bekannt sind. Beispiele werden in späteren Kapiteln vorgestellt.

#### 4.4.2. Ein-Elektron-Integrale

In diesem Abschnitt sollen Ein-Elektron-Integrale mit der Fourier-Transformationsmethode behandelt werden. Wir betrachten der Reihe nach Überlappingsintegrale, Integrale der kinetischen Energie und schließlich Kernanziehungsintegrale.

Überlappingsintegrale

$$S[\Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \int [\Phi_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)]^* \Phi_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) d^3r \quad (4.4-15)$$

behandelt man am einfachsten mit der aus der Unitarität folgenden Beziehung (4.4-5) der Skalarprodukte im Orts- und Impulsraum. Dazu berücksichtigt man zunächst die Beziehung

$$S[\Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = S[\Phi_1, \Phi_2](\mathbf{0}, \mathbf{R}_{21}), \quad (4.4-16)$$

die sofort bei einer Koordinatentransformation  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}_1$  unter Berücksichtigung von  $\mathbf{R}_{21} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1$  folgt. Nun setzt man  $f(\mathbf{r}) = \Phi_1(\mathbf{r})$  und  $g(\mathbf{r}) = \Phi_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{21})$ . Dann ergibt sich unter Verwendung von Gl. (4.4-5) und dem Verschiebungssatz  $\bar{g}(\mathbf{p}) = \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_{21}) \bar{\Phi}_2(\mathbf{p})$  die Darstellung

$$S[\Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \int [\bar{f}(\mathbf{p})]^* \bar{g}(\mathbf{p}) d^3p = \int e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_{21}} [\bar{\Phi}_1(\mathbf{p})]^* \bar{\Phi}_2(\mathbf{p}) d^3p \quad (4.4-17)$$

für das Überlappingsintegral. Dieses Ergebnis kann man auch über das Faltungstheorem beweisen. Zweizentrig Überlappingsintegrale werden also mit Hilfe der Fourier-Transformationsmethode durch einzentrig Integrale im Impulsraum dargestellt. Sind die Funktionen  $\Phi_1(\mathbf{r})$  und  $\Phi_2(\mathbf{r})$  sphärische Tensoren, so trifft das auch auf ihre Fourier-Transformierten zu. Demnach kann man die Winkelintegrationen im Integral über  $\mathbf{p}$  im Falle sphärischer Tensoren geschlossen ausführen. Verwendet man  $B$ -Funktionen als Basissatz, so kann man das

verbleibende Radialintegral geschlossen ausführen. Alternativ kann man eine eindimensionale Integraldarstellung zur Berechnung verwenden, die auf der Verwendung der verallgemeinerten Feynman-Identität beruht. Dies ist möglich aufgrund der speziellen Struktur der Fourier-Transformierten der  $B$ -Funktionen und wird gesondert behandelt.

Ganz analog führt die Fourier-Transformationsmethode auf die Darstellung

$$S[\Phi_1, \Phi_2](0, \mathbf{R}_{21}; \mathbf{p}) = \int e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{21}} [\bar{\Phi}_1(\mathbf{q} - \mathbf{p})]^* \bar{\Phi}_2(\mathbf{q}) d^3 q \quad (4.4-18)$$

für die Fourier-Transformierte einer Dichte zweier Basisfunktionen. Im Gegensatz zur Darstellung für das Überlappungsintegral ist dieses Integral über  $\mathbf{q}$  zweizentrig. Wie man dieses Integral weiter behandeln kann, hängt von der Natur der Basisfunktionen ab. Im Falle von  $B$ -Funktionen kann man mit Hilfe der verallgemeinerten Feynman-Identität eine eindimensionale Integraldarstellung für die Fourier-Transformierte einer Dichte zweier  $B$ -Funktionen angeben:

$$S[\Phi_1, \Phi_2](0, \mathbf{R}_{21}; \mathbf{p}) = \int_0^1 dt s_{12}(t, \mathbf{p}). \quad (4.4-19)$$

Der Integrand enthält im wesentlichen endliche Summen von Überlappungsintegralen mit gleichen Skalenparametern. Dies wird später im Detail besprochen.

Integrale der kinetischen Energie, also Matrixelemente des Operators  $\hat{T} = -\frac{1}{2} \Delta$  der Form

$$T[\Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = -\frac{1}{2} \int [\Phi_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)]^* \Delta \Phi_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) d^3 r, \quad (4.4-20)$$

kann man durch die Fourier-Transformation leicht in die Form

$$T[\Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \frac{1}{2} \int e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_{21}} [\bar{\Phi}_1(\mathbf{p})]^* p^2 \bar{\Phi}_2(\mathbf{p}) d^3 p \quad (4.4-21)$$

bringen. Hierzu muß man nur berücksichtigen, daß die Fourier-Transformierte von  $-\Delta f(\mathbf{r})$  durch  $p^2 \bar{f}(\mathbf{p})$  gegeben ist. Außerdem muß man zweimal den Verschiebungssatz anwenden.

Im Fall von  $B$ -Funktionen kann man die Integrale der kinetischen Energie auch aus Überlappungsintegralen berechnen, wenn man Gl. (3.4-32) verwendet.

Kernanziehungsintegrale

$$D[\Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}) = \int [\Phi_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)]^* \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \Phi_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) d^3 r \quad (4.4-22)$$

kann man z. B. direkt durch Einsetzen der Fourier-Darstellung (4.4-6) des Coulomb-Potentials behandeln. Man findet

$$D[\Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}) = \frac{1}{2\pi^2} \int d^3p \frac{e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}}}{p^2} \int d^3r e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} [\Phi_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)]^* \Phi_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2). \quad (4.4-23)$$

Unter Verwendung von Gl. (4.4-12) sieht man sofort, daß man das Integral über  $\mathbf{r}$  als Fourier-Transformierte einer Dichte schreiben kann. Nach einer Koordinatentransformation  $\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}$  lautet das Resultat

$$D[\Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}) = \frac{1}{2\pi^2} \int d^3p \frac{e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}}}{p^2} S[\Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2; \mathbf{p}). \quad (4.4-24)$$

Von entscheidender Bedeutung ist jetzt, ob für die verwendeten Basisfunktionen einfache Darstellungen für die Fourier-Transformierten der ein- oder zweizentrigten Dichten bekannt sind.

Die Fourier-Transformierte einer Dichte zweier  $B$ -Funktionen kann man durch ein eindimensionales Integral darstellen, wie in Gl. (4.4-19) angegeben. Verwendet man zusätzlich Gl. (4.4-14), so ergibt sich

$$D[\Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^1 dt \int d^3p \frac{e^{i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}_1)}}{p^2} s_{12}(t, \mathbf{p}). \quad (4.4-25)$$

Hier ist zunächst wichtig, daß man bei Verwendung dieser Integraldarstellung die Winkelintegrationen im Integral über  $\mathbf{p}$  ausführen kann, wenn man die Rayleigh-Entwicklung verwendet. Dann ergibt sich eine zweidimensionale Integraldarstellung für das Kernanziehungintegral. Eine der Integrationen stammt von der Verwendung der verallgemeinerten Feynman-Identität, die andere ist das verbleibende Radialintegral über  $p$ . Aufgrund der Verwendung der Rayleigh-Entwicklung tritt ein oszillierender Beitrag im Integranden auf. Diese Oszillationen werden meistens durch den exponentiellen Abfall der Überlappungsintegrale mit gleichen Exponentialparametern gedämpft, die als Bestandteil von  $s_{12}(t, \mathbf{p})$  auch nach der Winkelintegration noch auftreten.

Ist die Dichte der beiden  $B$ -Funktionen einzentrig, so kann man anstelle der eindimensionalen Integraldarstellung eine geschlossene Darstellung für die Fourier-Transformierte der einzentrigten Dichte angeben. Diese folgt sofort aus der Darstellung (3.5-5) eines einzentriggen Produktes von  $B$ -Funktionen als endliche Summe über  $B$ -Funktionen, indem man beide Seiten dieser Darstellung der Fourier-Transformation unterwirft. Das Ergebnis ist dann eine

endliche Linearkombination von Integralen des Typs

$$\begin{aligned}
 A[\Phi_1](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}) &= \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \Phi_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) d^3r \\
 &= \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \int d^3p \frac{e^{i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}_1)}}{p^2} \bar{\Phi}_1(\mathbf{p}) \\
 &= A[\Phi_1](\mathbf{0}, \mathbf{R} - \mathbf{R}_1).
 \end{aligned} \tag{4.4-26}$$

Die erste Zeile dieser Gleichung ist dabei die Definition, die zweite ergibt sich bei Verwendung der Fourier-Transformationsmethode analog wie bei den allgemeinen Kernanziehungsintegralen, die dritte Zeile durch eine einfache Koordinatentransformation  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}_1$  in der Definition. Daß Integrale von diesem Typ bei Kernanziehungsintegralen mit einzentrigen Dichten auftreten können, sieht man natürlich auch direkt mit Gl. (3.5-5). Bei  $B$ -Funktionen sind für Integrale dieses Typs eine ganze Reihe von Darstellungen bekannt, die später ausführlich besprochen werden.

#### 4.4.3. Zwei-Elektronen-Integrale

Bei den Zwei-Elektronen-Integralen betrachten wir zunächst Integrale vom Typ

$$C[\Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \iint [\Phi_1(\mathbf{x} - \mathbf{R}_1)]^* \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} \Phi_2(\mathbf{y} - \mathbf{R}_2) d^3x d^3y. \tag{4.4-27}$$

Hier muß man nur die Fourier-Darstellung (4.4-6) einsetzen und kann dann die Integrale über  $\mathbf{x}$  und  $\mathbf{y}$  mit Hilfe des Verschiebungssatzes ausführen:

$$C[\Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = 4\pi \int d^3p \frac{1}{p^2} e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_{21}} [\bar{\Phi}_1(\mathbf{p})]^* \bar{\Phi}_2(\mathbf{p}). \tag{4.4-28}$$

Man sieht, daß die sechsdimensionale Integration im Ortsraum auf eine dreidimensionale Integration im Impulsraum reduziert wurde. Außerdem ist das entstandene Integral über  $\mathbf{p}$  einzentrig. Im Falle sphärischer Tensoren kann man die Winkelintegrationen in diesem Integral demnach unter Verwendung der Rayleigh-Entwicklung problemlos ausführen. Ob das verbleibende Radialintegral analytisch ausgeführt werden kann, hängt von den verwendeten Basisfunktionen ab.

Im Fall von  $B$ -Funktionen gibt es eine ganze Reihe von Darstellungen für Integrale von diesem Typ. Dazu gehören analytische Darstellungen über endliche Summen, Reihendarstellungen sowie eindimensionale Integraldarstellungen, die man unter Verwendung der verallgemeinerten Feynman-Identität herleiten kann. Auf diese Darstellungen wird noch ausführlich eingegangen.

Kann man wie im Falle der  $B$ -Funktionen einzentrigte Dichten zweier Basisfunktionen als endliche Summe von Basisfunktionen ausdrücken, so kann man alle Zwei-Elektronen-Integrale, die nur einzentrigte Dichten enthalten, als endliche Summe von Integralen vom oben behandelten Typ ausdrücken.

Enthalten die Zwei-Elektronen-Integrale zweizentrigte Dichten, so kann man sie auch im Rahmen der Fourier-Transformationsmethode behandeln. Dazu betrachten wir Integrale vom Typ

$$\begin{aligned} V[\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4) \\ = \iint [\Phi_1(\mathbf{x} - \mathbf{R}_1)]^* \Phi_2(\mathbf{x} - \mathbf{R}_2) \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} [\Phi_3(\mathbf{y} - \mathbf{R}_3)]^* \Phi_4(\mathbf{y} - \mathbf{R}_4) d^3x d^3y. \end{aligned} \quad (4.4-29)$$

Unter Verwendung der Fourier-Darstellung (4.4-6) des Coulomb-Potentials ergibt sich

$$\begin{aligned} V[\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4) &= \frac{1}{2\pi^2} \int d^3p \frac{1}{p^2} \\ &\times \int e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{x}} [\Phi_1(\mathbf{x} - \mathbf{R}_1)]^* \Phi_2(\mathbf{x} - \mathbf{R}_2) d^3x \int e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{y}} [\Phi_3(\mathbf{y} - \mathbf{R}_3)]^* \Phi_4(\mathbf{y} - \mathbf{R}_4) d^3y. \end{aligned} \quad (4.4-30)$$

Aus der Definition (4.4-12) der Fourier-Transformierten einer Dichte zweier Basisfunktionen und der Eigenschaft (4.4-13) resultieren die beiden folgenden Formen der Darstellung:

$$\begin{aligned} V[\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4) \\ = \frac{1}{2\pi^2} \int d^3p \frac{1}{p^2} S[\Phi_1, \Phi_2](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2; -\mathbf{p}) S[\Phi_3, \Phi_4](\mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4; \mathbf{p}) \end{aligned} \quad (4.4-31a)$$

$$= \frac{1}{2\pi^2} \int d^3p \frac{1}{p^2} [S[\Phi_2, \Phi_1](\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_1; \mathbf{p})]^* S[\Phi_3, \Phi_4](\mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4; \mathbf{p}). \quad (4.4-31b)$$

Es wurde schon bemerkt, daß es für die Fourier-Transformierte zweizentrigter Dichten von  $B$ -Funktionen eine eindimensionale Integraldarstellung gibt, die mit Hilfe der verallgemeinerten Feynman-Identität hergeleitet werden kann. Unter Verwendung von Gl. (4.4-14) und dieser Integraldarstellung (4.4-19) für die beiden Fourier-Transformierten zweizentrigter Dichten ergibt sich

$$\begin{aligned} V[\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4](\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4) &= \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^1 ds \int_0^1 dt \int d^3p \frac{e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_{23}}}{p^2} [s_{21}(s, \mathbf{p})]^* s_{34}(t, \mathbf{p}). \end{aligned} \quad (4.4-32)$$



Mit der Rayleigh-Entwicklung kann man die Winkelintegrationen im Integral über  $\mathbf{p}$  ausführen. Es bleiben dann das Radialintegral über  $p$  und zwei Parameterintegrale, die von der Verwendung der verallgemeinerten Feynman-Identität herrühren. Insgesamt erhält man also in diesem Fall eine dreidimensionale Integraldarstellung für das Zwei-Elektronen-Integral mit zwei zweizentrig Dichten je zweier  $B$ -Funktionen.

Verwendet man im Falle einzentriger Dichten zweier  $B$ -Funktionen anstelle der eindimensionalen Integraldarstellung für die Fourier-Transformierte der Dichten eine endliche Darstellung, so reduziert sich die Dimensionalität der Integraldarstellung pro einzentriger Dichte um Eins. Man erhält so für dreizentrige Hybrid- bzw. zweizentrige Coulomb-Integrale zwei bzw. eindimensionale Integraldarstellungen.

In allen diesen Integraldarstellungen tritt aufgrund der Verwendung der Rayleigh-Entwicklung ein oszillierender Beitrag im Integranden auf. Auch hier ist diese Oszillation gedämpft, was letztlich auf den Abfall der Fourier-Transformierten einer Dichte zweier  $B$ -Funktionen für große  $p$  zurückzuführen ist.<sup>7</sup>

#### 4.4.4. Bewertung der numerischen Komplexität

Ganz ähnlich wie bei den anderen Transformationsmethoden richtet sich die Bewertung der numerischen Komplexität der durch die Fourier-Transformationsmethode abgeleiteten Integraldarstellungen zum einen nach ihrer Dimensionalität, zum andern nach der Komplexität des Integranden.

Generell sind die im Rahmen der Fourier-Transformationsmethode auftretenden Integraldarstellungen ziemlich ähnlich einzustufen wie die entsprechenden Darstellungen, die im Abschnitt über die Bessel-Transformationsmethode hinsichtlich ihrer numerischen Komplexität bewertet wurden. Es gibt aber einige kleine Unterschiede bei genauerer Betrachtung.

Überlappungsintegrale und Integrale der kinetischen Energie kann man gemeinsam betrachten, da im Falle von  $B$ -Funktionen Integrale der kinetischen Energie als Differenz zweier Überlappungsintegrale dargestellt werden können. Für Überlappungsintegrale sind zwar analytische Darstellungen und Darstellungen durch unendliche Reihen bekannt, aber trotzdem bietet die Verwendung der oben angeführten, eindimensionalen Integraldarstellung im Falle verschiedener Skalenparameter der beiden  $B$ -Funktionen gewisse Vorteile, wie wir später sehen werden. Wir werden daher die Integraldarstellung der Bewertung der numerischen Komplexität zugrunde legen. Der Integrand ist dann im wesentlichen ein Überlappungsintegral mit gleichen Skalenparametern, für das eine sehr einfache und numerisch normalerweise gutartige analytische Darstellung bekannt ist.

<sup>7</sup> Man beachte, daß für „vernünftige“ Funktionen die Fourier-Transformierte für große  $p$  immer verschwindet. Dies ist ja gerade die Aussage des Riemann-Lebesgue-Lemmas.

Macht man wieder die optimistische Annahme, daß die Berechnung dieses inneren Integrals genauso schnell erfolgen kann wie bei Gauß-Funktionen, so ergibt sich die Folgerung, daß im Verhältnis zu Gauß-Funktionen soviel mehr Rechenzeit benötigt wird, wieviel Auswertungen des Integranden durchschnittlich nötig sind. Bei realistischen Annahmen über die erzielte Genauigkeit sollten zwischen zehn und dreißig Auswertungen genügen. Bei pessimistischen Annahmen über die Rechenzeit für das innere Integral verschlechtert sich das Verhältnis entsprechend.

Bei den Integraldarstellungen für Kernanziehungsintegrale und Zwei-Elektronen-Integrale, die durch Verwendung der eindimensionalen Integraldarstellung der Fourier-Transformierten einer zweizentrigten Dichte zweier  $B$ -Funktionen in Verbindung mit der Rayleigh-Entwicklung entstehen, tauchen im Integranden oszillierende Beiträge auf. Obwohl diese meist exponentiell bedämpft sind, erzwingen die Oszillationen vom numerischen Standpunkt aus eine größere Anzahl von Quadraturknoten im Integral über  $p$  als bei den Parameterintegralen. Reichen hier die besagten zehn bis dreißig Abszissen hin, so braucht man dort zwischen fünfzig und hundert Stützstellen. Daraus folgt als Abschätzung, daß das Quadraturgitter bei zweidimensionalen Integraldarstellungen zwischen  $500 = 50 \cdot 10$  und  $3000 = 100 \cdot 30$  Punkte, bei der dreidimensionalen Integraldarstellung für das Zwei-Elektronen-Integral jedoch  $5000 = 50 \cdot 10 \cdot 10$  bis  $90000 = 100 \cdot 30 \cdot 30$  Punkte umfassen dürfte. Diese relativ hohe Zahl von Auswertungen kann man jedoch durch sinnvolle Ausdünnung des Quadraturgitters für große  $p$  erniedrigen. Für vernünftige Genauigkeitsforderungen sind ca. zwanzig- bis dreißigtausend Auswertungen des Integranden ausreichend, wie wir noch sehen werden.

Da die Integranden der Integraldarstellungen ähnlich aufwendig zu berechnen sind wie im Falle der Bessel-Transformationsmethode, sieht man, daß die größte Rechenzeit ganz eindeutig von den vierzentrigen Zwei-Elektronen-Integralen beansprucht wird, bei denen man die Verwendung einer dreidimensionalen Integraldarstellung kaum vermeiden kann. Die Zahl dieser Zwei-Elektronen-Integrale wächst für größere Basissätze aus  $N$  Funktionen proportional zu  $N^4$ .

Rechnungen an Molekülen mit deutlich mehr als vier Atomen unter Verwendung von größeren Basissätzen werden dementsprechend sehr zeitaufwendig, wenn man die oben besprochenen Integraldarstellungen zugrunde legt.

## 4.5. Ein parallelisierbarer Algorithmus zur Berechnung von Molekülintegralen

### 4.5.1. Einführung

Die Zahl der Zwei-Elektronen-Integrale, die im Rahmen eines *ab initio*-Verfahrens berechnet werden müssen, ist proportional zu  $N^4$ .<sup>8</sup> Hier ist  $N$  die Zahl der Basisfunktionen. In diesem Abschnitt wird ein Algorithmus vorgestellt für die Berechnung von Zwei-Elektronen-Integralen. Bei diesem Algorithmus sind die rechenintensiven Prozesse nur noch proportional zu  $N^2$ . Für große Basissätze sollte dieser Algorithmus also konventionellen Verfahren zur Berechnung von Zwei-Elektronen-Integralen überlegen sein, die rechenintensive Prozesse proportional zu  $N^4$  enthalten.<sup>9</sup>

Wie die Proportionalität zu  $N^2$  schon vermuten läßt, spielen Dichten aus zwei Basisfunktionen eine entscheidende Rolle. Denn die Zahl dieser Dichten ist proportional  $N^2$ .

Die generelle Idee der Verwendung von Informationen über Dichten ist sicherlich nicht neu. Neu ist jedoch, daß der vorgestellte Algorithmus günstige Eigenschaften bezüglich des Speicherplatzes hat und zudem gut parallelisierbar ist.

Ein wichtiges Problem bei der Verwendung von Verfahren mit Dichten ist die Abspeicherung der Informationen bezüglich dieser Dichten. Da die Zahl der Dichten proportional zu  $N^2$  ist, steigt der Zeitaufwand für die rechenintensive Erzeugung und Abspeicherung der Informationen ebenfalls proportional zu  $N^2$ . Aus diesen Informationen muß man in einem gesonderten Schritt die Zwei-Elektronen-Integrale berechnen. Dieser Schritt darf nicht rechenintensiv sein. Denn sonst kann man nicht erreichen, daß die rechenintensiven Teile des Verfahrens nur proportional zu  $N^2$  sind. Neben der Abspeicherung ist ein weiteres Problem also, diesen Schritt möglichst schnell zu machen.

Die Abspeicherung der Informationen bezüglich der Dichten kann man im Orts- oder Impulsraum auf dreidimensionalen Gittern durchführen. Algorithmen, die so arbeiten, benötigen normalerweise sehr viel Speicherplatz, unter Umständen sogar mehr, als im Kernspeicher vorhanden ist. Denn die Zahl der Gitterpunkte ist hoch. Alternativ kann man natürlich die Information bezüglich der Dichten auf Datenträgern abspeichern. Dann

<sup>8</sup> Durch Vernachlässigungen kann man für große Moleküle diese Abhängigkeit auf Terme proportional zu  $N^2$  reduzieren (Clementi 1972; Dyzmowski 1973; Ahlrichs 1974; Davidson 1977).

<sup>9</sup> Bei Molekülintegralen mit Gauß-Funktionen gibt es andere Algorithmen, bei denen Informationen für die Berechnung der Integrale zwischengespeichert werden (Dupuis *et al.* 1976). Diese umgehen so möglicherweise ebenfalls die  $N^4$ -Problematik.

allerdings sind die Algorithmen „I/O-intensiv“, d. h. es müssen viele Schreib- oder Lesezugriffe durchgeführt werden. Diese Zugriffe aber sind beim derzeitigen Stand der Technologie sehr zeitaufwendig.

Die zwei im folgenden behandelten Varianten des Algorithmus lösen sowohl das Problem des Speicherplatzes als auch das Problem, wie man schnell aus den Informationen bezüglich der Dichten die Zwei-Elektronen-Integrale berechnet. Beide Varianten gehen von dreidimensionalen Integraldarstellungen aus, deren Integranden jeweils Produkt zweier Faktoren sind. Jeder der beiden Faktoren enthält nur Informationen bezüglich einer der beiden beteiligten Dichten. Die Idee ist jetzt, diese Integraldarstellungen mit dreidimensionalen Quadraturformeln auszuwerten. Jeder Punkt des Quadraturgitters kann nunmehr unabhängig von anderen Punkten des Quadraturgitters betrachtet werden. Wir werden sehen, daß dies das Speicherplatzproblem löst. Dieser Teil des Algorithmus läßt sich gut parallelisieren: Man läßt einfach jeden Prozessor des Computers einen Punkt des Quadraturgitters bearbeiten.

Außerdem ist der zu  $N^4$  proportionale Teil des Algorithmus wenig rechenintensiv und zudem auch gut parallelisierbar und/oder vektorisierbar.

Der Algorithmus ist in beiden Varianten brauchbar für alle Arten von Basisfunktionen, sowohl für exponentialartige Funktionen als auch für Gauß-Funktionen. Ein weiterer Vorteil ist die einfache Programmierbarkeit des Algorithmus.

Die eine Variante des Algorithmus basiert auf einer Integraldarstellung im Impulsraum, die andere auf einer Integraldarstellung im Ortsraum. Die beiden Varianten werden im folgenden vorgestellt.

Es sei davon ausgegangen, daß man  $N$  Basisfunktionen  $\Phi^{(j)}(\mathbf{r})$  hat. Hier zählt der Index  $j$  also die Basisfunktionen ab ( $1 \leq j \leq N$ ).<sup>10</sup> Die Abhängigkeit von den Zentren wird hier und im folgenden normalerweise unterdrückt. Betrachtet werden Dichten

$$P^{(j,k)}(\mathbf{r}) = [\Phi^{(j)}(\mathbf{r})]^* \Phi^{(k)}(\mathbf{r}) \quad (4.5-1)$$

aus zwei Basisfunktionen. Die Fourier-Transformierten dieser Dichten schreiben wir in diesem Abschnitt kurz als

$$S^{(j,k)}(\mathbf{p}) = \int d^3r \, e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} P^{(j,k)}(\mathbf{r}). \quad (4.5-2)$$

Entsprechend gelte hier die Bezeichnung

$$V_{(j,k)}^{(\ell,m)} = \iint [P^{(k,j)}(\mathbf{x})]^* \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} P^{(\ell,m)}(\mathbf{y}) d^3x d^3y \quad (4.5-3)$$

<sup>10</sup> Hier wird eine andere Notation gewählt als z. B. in Abschnitt 4.4, um genau diese Tatsache zum Ausdruck zu bringen.

für das Zwei-Elektronen-Integral. Unter Verwendung dieser Schreibweise lautet dann Gl. (4.4-31b)

$$V_{(j,k)}^{(\ell,m)} = \frac{1}{2\pi^2} \int d^3p \frac{1}{p^2} [S^{(k,j)}(\mathbf{p})]^* S^{(\ell,m)}(\mathbf{p}). \quad (4.5-4)$$

Definiert man Integrale

$$D^{(j,k)}(\mathbf{x}) = \int \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} P^{(j,k)}(\mathbf{y}) d^3y, \quad (4.5-5)$$

die von der Form her Kernanziehungsintegrale sind, so erhält man durch Vergleich mit der Definition (4.5-3) sofort die Integraldarstellung

$$V_{(j,k)}^{(\ell,m)} = \int [P^{(k,j)}(\mathbf{x})]^* D^{(\ell,m)}(\mathbf{x}) d^3x \quad (4.5-6)$$

für die Zwei-Elektronen-Integrale.

#### 4.5.2. Impulsraumvariante des Algorithmus

Die Impulsraumvariante des Algorithmus beruht auf der Integraldarstellung (4.5-4) des allgemeinen Zwei-Elektronen-Integrals. Diese Darstellung wird durch numerische Quadratur für alle Integrale *gleichzeitig* ausgewertet. Auf diese Weise werden einmal berechnete Fourier-Transformierten von Dichten zweier Basisfunktionen optimal genutzt.

Im folgenden wird der Algorithmus zunächst für den Fall reeller Basisfunktionen beschrieben, für den er besonders einfach ist.

In diesem Fall gibt es  $N_D = N(N+1)/2$  voneinander unabhängige Dichten, da dann

$$P^{(j,k)}(\mathbf{r}) = P^{(k,j)}(\mathbf{r}) \quad (4.5-7)$$

gilt. Auch braucht man dann nur  $N_V = N_D(N_D+1)/2$  Zwei-Elektronen-Integrale zu berechnen, weil direkt aus der Definition für reelle Basisfunktionen die Beziehung

$$V_{(j,k)}^{(\ell,m)} = V_{(\ell,m)}^{(j,k)} \quad (4.5-8)$$

folgt. Man sollte aber beachten, daß die Fourier-Transformierten der Dichten trotz reeller Basisfunktionen i. a. komplex sind.

Ziel ist die gleichzeitige Berechnung aller  $N_V$  benötigter Zwei-Elektronen-Integrale. Hierzu wird für alle Integrale (4.5-4) die gleiche Quadraturformel  $Q$  genommen. Dieser liege ein

**Blockdiagramm: Impulsraumvariante**

Schleife über die Quadraturpunkte  $p_j$ ,  $j = 1, \dots, M$ :

Schleife über die Dichten:

Berechnung der Fourier-Transformierten der Dichten bei  $p_j$ .

Abspeicherung der Fourier-Transformierten in einem linearen Feld.

Schleife über die Zwei-Elektronen-Integrale mit Zähler  $k$ ,  $k = 1, \dots, N_V$ :

Berechnung des  $j$ -ten Terms der Quadratursumme für das  $k$ -te Zwei-Elektronen-Integral aus den abgespeicherten Fourier-Transformierten der Dichten am Ort  $p_j$ .

Addition des  $j$ -ten Terms zur Quadratursumme für das  $k$ -te Zwei-Elektronen-Integral und Abspeicherung des Ergebnisses in einem linearen Feld für die einzelnen Quadratursummen.

Quadraturgitter mit  $M$  Punkten  $p_j$  und Gewichten  $w_j$  zugrunde. Das Integral  $\int d^3p f(p)$  eines Integranden  $f$  über den gesamten Impulsraum wird also numerisch über

$$Q f = \sum_{j=1}^M w_j f(p_j) \quad (4.5-9)$$

berechnet. Damit das Ergebnis der Integration für alle Zwei-Elektronen-Integrale genügend genau ist, muß das Quadraturgitter genügend fein sein.  $M$  ist also eine relativ große Zahl.

Den Algorithmus kann man in wenigen Zeilen programmieren. Er ist in dem obigen Blockdiagramm beschrieben.

Um die einfache Struktur des Algorithmus nochmals zu betonen, folgt ein Ausschnitt eines FORTRAN-Programms, das den Algorithmus implementiert.

**Programmausschnitt: Impulsraumvariante**

```

DO 500 J = 1,M
  DO 100 ID = 1,ND
    AS(ID) = S(ID,P(J))
100  CONTINUE
    K = 0
    DO 300 ID1 = 1,ND
      C = CONJ(AS(ID1))
      DO 200 ID2 = ID1,ND
        K = K + 1
        AV(K) = C * AS(ID2)
200  CONTINUE
300  CONTINUE
      DO 400 K = 1,NV
        SUM(K) = SUM(K) + AV(K) * W(J)
400  CONTINUE
500  CONTINUE

```

In dem Programmausschnitt wird davon ausgegangen, daß ein Funktionsunterprogramm S die Fourier-Transformierte der  $d$ -ten Dichte am Ort  $p_j$  ausrechnet. Das Ergebnis wird in dem linearen Feld AS abgespeichert. In den folgenden beiden Schleifen werden Werte aus diesem Feld passend für die Quadratursumme des  $k$ -ten Zwei-Elektronen-Integrals zusammenmultipliziert und in einem Feld AV zwischengespeichert. In der letzten Schleife werden die Ergebnisse dazu benutzt, alle Quadraturterme für diesen Punkt des Quadraturgitters zu bilden und aufzusummieren. Da diese Ergebnisse an anderen Quadraturpunkten noch gebraucht werden, werden die aktuellen Werte der Quadratursummen in einem linearen Feld SUM gespeichert. Auf die Zwischenspeicherung in dem Feld AV hätte man auch verzichten können. Sie wurde nur vorgenommen, um deutlich zu machen, daß bis auf die letzte Schleife die einzelnen Quadraturpunkte völlig unabhängig voneinander bearbeitet werden können. Man kann also die Bearbeitung sehr einfach parallel arbeitenden Prozessoren anvertrauen. Man muß nur sicherstellen, daß der letzte Schritt des Algorithmus, in dem die Quadratursummen aktualisiert werden, nicht gleichzeitig von mehreren Prozessoren durchgeführt wird. Dies kann man zum Beispiel durch ein System mit Semaphoren oder Flags erreichen. Bearbeitet gerade ein Prozessor diesen Schritt, so muß der Semaphor (oder das Flag) wie bei

einer Ampel „Rot“ anzeigen und so anderen Prozessoren eine Pause signalisieren, so daß sie erst die Quadratursummen mit ihren Ergebnissen aktualisieren, wenn der erste Prozessor fertig ist und den Semaphor auf „Grün“ umgeschaltet hat.

Auch im Falle komplexer Basisfunktionen gibt es normalerweise  $N_D = N(N+1)/2$  voneinander unabhängige Dichten  $P^{(j,k)}(\mathbf{r})$  aus zwei Basisfunktionen.

Denn normalerweise sind dann die Basisfunktionen als sphärische Tensoren der Form

$$\Phi^{(j)}(\mathbf{r}) = \varphi^{(j)}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}^{(j)}|) \mathcal{Y}_{\ell_j}^{m_j}(\mathbf{r} - \mathbf{R}^{(j)}) \quad (4.5-10)$$

gegeben. Hier ist  $\mathbf{R}^{(j)}$  das Zentrum für die  $j$ -te Basisfunktion. Damit die Aussage über die Anzahl unabhängiger Dichten zutrifft, muß dann  $\varphi^{(j)}(r)$  reell sein. Außerdem muß es zu jeder Basisfunktion  $\Phi^{(j)}$  der obigen Form für  $m_j \neq 0$  eine andere Basisfunktion, sagen wir die Funktion  $\Phi^{(j')}$  geben, für die

$$\Phi^{(j')}(\mathbf{r}) = \varphi^{(j)}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}^{(j)}|) \mathcal{Y}_{\ell_j}^{-m_j}(\mathbf{r} - \mathbf{R}^{(j)}) \quad (4.5-11)$$

gilt. Denn dann ist

$$P^{(j,k)}(\mathbf{r}) = [P^{(k,j)}(\mathbf{r})]^* = (-1)^{m_j+m_k} P^{(k',j')}(\mathbf{r}) \quad (4.5-12)$$

wegen  $[\mathcal{Y}_{\ell}^m(\mathbf{r})]^* = (-1)^m \mathcal{Y}_{\ell}^{-m}(\mathbf{r})$  erfüllt.

Etwas allgemeiner gilt die Aussage über die Anzahl unabhängiger Dichten für Basissätze komplexer Funktionen, falls die Basissätze gegenüber der komplexen Konjugation abgeschlossen sind. Dies bedeutet, daß es für jede nicht-reelle Basisfunktion  $\Phi^{(j)}$  eine Funktion  $\Phi^{(j_c)}$  im Basissatz gibt, für die

$$[\Phi^{(j)}(\mathbf{r})]^* = \lambda_j \Phi^{(j_c)}(\mathbf{r}) \quad (4.5-13)$$

für eine Konstante  $\lambda_j$  erfüllt ist. Für normierte Basisfunktionen ist  $\lambda_j$  einfach ein Phasenfaktor. Es folgt

$$P^{(j,k)}(\mathbf{r}) = [P^{(k,j)}(\mathbf{r})]^* = \lambda_j [\lambda_k]^* P^{(k_c,j_c)}(\mathbf{r}). \quad (4.5-14)$$

Aufgrund dieser Beziehungen sind dann genauso viele Dichten zweier Basisfunktionen voneinander abhängig wie im Falle reeller Basisfunktionen.

Für die Fourier-Transformierten der Dichten ergibt sich als Konsequenz die Gleichung

$$S^{(j,k)}(\mathbf{p}) = \lambda_j [\lambda_k]^* S^{(k_c,j_c)}(\mathbf{p}). \quad (4.5-15)$$

An die Stelle der Beziehung (4.5-8) für die Zwei-Elektronen-Integrale tritt ferner die Gleichung

$$\left[ V_{(j,k)}^{(\ell,m)} \right]^* = V_{(\ell,m)}^{(j,k)}, \quad (4.5-16)$$



wie aus der Definition sofort folgt. Auch im Falle komplexer Basisfunktionen gibt es demnach  $N_V = N_D(N_D + 1)/2$  unabhängige Zwei-Elektronen-Integrale.

Programmtechnisch scheint es am einfachsten zu sein, die Grundstruktur des oben angeführten Algorithmus nicht anzutasten. Als Modifikationen kann man im obigen Programmausschnitt die Schleifen mit Zählern  $D$ ,  $D1$  und  $D2$  jeweils bis  $N^2$  laufen lassen, während die Schleife mit Zähler  $K$  dann bis  $N^2(N^2 + 1)/2$  laufen muß. Die Zahl der Speicherplätze für die Quadratursummen ist bei dieser Verfahrensweise (für große  $N$  etwa viermal) größer als im Falle reeller Basisfunktionen. Der Rechenaufwand bleibt allerdings im wesentlichen ungeändert, wenn man die Symmetriebeziehungen (4.5-15) bei der Berechnung der Fourier-Transformierten berücksichtigt. Die Funktion  $S$  muß in diesem Sinne modifiziert werden.

Es sei hier noch bemerkt, daß man anstelle der Verwendung einer dreidimensionalen Quadraturformel auch die Winkelintegrationen ausführen kann, wenn für die Fourier-Transformierten jeweils eine Partialwellenzerlegung bekannt ist. Anstelle der beiden Winkelintegrationen hat man dann eine im allgemeinen unendliche Drehimpulssumme. Denn man kann das Skalarprodukt von zwei Funktionen

$$f_j(\mathbf{p}) = \sum_{\ell, m} f_{j, \ell}^m(p) [Y_{\ell}^m(\mathbf{p}/p)]^*, \quad (j = 1, 2) \quad (4.5-17)$$

bezüglich eines dreihinvarianten Maßes  $\mu(p) d^3p$  aufgrund der Orthonormalität der Kugelflächenfunktionen auch über

$$\int [f_1(\mathbf{p})]^* f_2(\mathbf{p}) \mu(p) d^3p = \sum_{\ell, m} \int_0^{\infty} [f_{1, \ell}^m(p)]^* f_{2, \ell}^m(p) \mu(p) p^2 dp \quad (4.5-18)$$

berechnen. Programmtechnisch wäre es am einfachsten, diese Summe jeweils bei einem festen Wert von  $\ell$  abzubrechen. An die Stelle des dreidimensionalen Gitters im  $\mathbf{p}$ -Raum tritt dann ein dreidimensionales Gitter der Form

$$\{(p_{\lambda}, \ell, m_{\ell}) | 1 \leq \lambda \leq n, 0 \leq \ell \leq \ell_{\max}, -\ell \leq m_{\ell} \leq \ell\}. \quad (4.5-19)$$

Hier wären die  $p_{\lambda}$  die Knoten einer eindimensionalen Quadraturregel mit  $n$  Stützstellen. Statt die Fourier-Transformierte am Ort  $\mathbf{p}_j$  des ursprünglichen Gitters auszuwerten, muß man jetzt die entsprechende Drehimpulskomponente an einem Punkt des neuen Gitters berechnen. Ansonsten kann man den oben angegebenen Algorithmus weiter verwenden.

### 4.5.3. Ortsraumvariante des Algorithmus

Kann man Integrale der Form (4.5-5), die Kernanziehungsintegralen mit bis zu drei Zentren entsprechen, sowie die Dichten  $P^{(j,k)}(\mathbf{x})$  selbst schnell und genau berechnen, so kann man die Integraldarstellung (4.5-6) für die Zwei-Elektronen-Integrale verwenden.

Wenn man nun die Berechnung und Abspeicherung der Fourier-Transformierten der Dichten aus der Impulsraumvariante des Algorithmus ersetzt durch die Berechnung und Abspeicherung der Kernanziehungsintegrale und Dichten, so kann man auch mittels dieser Informationen die Zwei-Elektronen-Integrale berechnen. Hier legt man für die Berechnung von Integralen  $\int f(\mathbf{r}) d^3r$  eine Quadraturregel

$$Q' f = \sum_{j=1}^M w_j f(\mathbf{r}_j) \quad (4.5-20)$$

zugrunde. Im folgenden geben wir zunächst den Algorithmus in seiner Ortsraumvariante für reelle Basisfunktionen an.

Auch diese Variante des Algorithmus kann man in wenigen Zeilen programmieren. Hier erhält man ein im Vergleich zum Blockdiagramm der Impulsraumvariante leicht geändertes Blockdiagramm. Dies ist im folgenden angegeben.

Auch an einem Programmausschnitt, der dem der Impulsraumvariante sehr ähnlich ist, sieht man die einfache Struktur des Algorithmus.

Die einzig bedeutsame Modifikation ist, daß man in der Ortsraumvariante zwei Funktionen P und D sowie entsprechende lineare Felder AP und AD braucht, die zur Berechnung bzw. Abspeicherung der Dichten und Kernanziehungsintegrale dienen. Im Falle reeller Basisfunktionen kann man alle Größen reell wählen.

Im Falle komplexer Basisfunktionen muß man die abgespeicherten Dichten noch komplex konjugieren, bevor man aus ihnen und den ebenfalls gespeicherten Kernanziehungsintegralen die Terme für die Quadratursummen der Zwei-Elektronen-Integrale berechnet und abspeichert. Auch hier sollten die Schleifen über die Dichten jeweils bis  $N^2$  laufen. Die Berücksichtigung von Abhängigkeiten wie Gl. (4.5-14) oder der Beziehung

$$\left[ D^{(j,k)}(\mathbf{x}) \right]^* = D^{(k,j)}(\mathbf{x}) \quad (4.5-21)$$

kann innerhalb der Funktionsunterprogramme P und D erfolgen. Dann bleibt der Rechenaufwand auch bei Änderung der Schleifengrenzen von  $N_D$  auf  $N^2$  im wesentlichen der gleiche.

Auch hier sei bemerkt, daß es im Falle der Ortsraumvariante ebenfalls möglich ist, die Winkelintegrationen durch eine unendliche Drehimpulssumme zu ersetzen, wenn man eine Partialwellenzerlegung sowohl der Dichten als auch der Kernanziehungsintegrale kennt.

**Blockdiagramm: Ortsraumvariante**

Schleife über die Quadraturpunkte  $r_j$ ,  $j = 1, \dots, M$ :

Schleife über die Dichten:

Berechnung der Dichten bei  $r_j$ .

Abspeicherung der Dichten in einem linearen Feld.

Berechnung der Kernanziehungsintegrale der Dichten bei  $r_j$ .

Abspeicherung der Kernanziehungsintegrale in einem linearen Feld.

Schleife über die Zwei-Elektronen-Integrale mit Zähler  $k$ ,  $k = 1, \dots, N_V$ :

Berechnung des  $j$ -ten Terms der Quadratursumme für das  $k$ -te Zwei-Elektronen-Integral aus den abgespeicherten Dichten und Kernanziehungsintegralen am Ort  $r_j$ .

Addition des  $j$ -ten Terms zur Quadratursumme für das  $k$ -te Zwei-Elektronen-Integral und Abspeicherung des Ergebnisses in einem linearen Feld für die einzelnen Quadratursummen.

**4.5.4. Bewertung der numerischen Komplexität**

Die Quadraturregeln  $Q$  bzw.  $Q'$  kann man im Falle beider Varianten des Algorithmus z. B. als Produktregeln realisieren, die aus einer Gauss-Laguerre-Regel für das Radialintegral und zwei Gauß-Legendre-Regeln für die Winkelintegrationen bestehen. Allerdings sollte man beachten, daß die Integranden im Falle der Impulsraumvariante Anteile aus ebenen Wellen

### Programmausschnitt: Ortsraumvariante

```

DO 500 J = 1,M
  DO 100 ID = 1,ND
    AP(ID) = P(ID,R(J))
    AD(ID) = D(ID,R(J))
100  CONTINUE
    K = 0
    DO 300 ID1 = 1,ND
      C = AP(ID1)
      DO 200 ID2 = ID1,ND
        K = K + 1
        AV(K) = C * AD(ID2)
200  CONTINUE
300  CONTINUE
      DO 400 K = 1,NV
        SUM(K) = SUM(K) + AV(K) * W(J)
400  CONTINUE
500  CONTINUE

```

enthalten und der Integrand daher oszilliert. Es ist daher mit gewissen Stellenverlusten zu rechnen. Diese Oszillationen werden durch den Abfall der Fourier-Transformierten der Dichten für große  $p$  gedämpft. Im Falle der  $B$ -Funktionen ist der Abfall exponentiell für zweizentrig Dichten, aber nur algebraisch für einzentrig Dichten.

Legt man für die Bewertung der numerischen Komplexität solche Produktregeln zugrunde, so sollten für dreidimensionale Integrationen wie im vorliegenden Algorithmus und bei gutartigen Integranden Quadraturgitter eine vernünftige Genauigkeit liefern, die zwischen  $10^3 = 1000$  und  $30^3 = 27000$  Punkte enthalten. Allerdings dürften die Oszillationen in den Integranden der Impulsraumvariante für das Radialintegral mehr als dreißig Stützstellen erforderlich machen. Die Zahl  $M$  der Punkte des Quadraturgitters ist also für beide Varianten des Algorithmus durchaus keine kleine Zahl.

Zunächst soll darauf eingegangen werden, welchen Speicherplatz der Algorithmus in seinen beiden Varianten benötigt. Würde man die Informationen bezüglich der Dichten – die Fourier-Transformierte im Falle der Impulsraumvariante, die Dichte und das Kernanziehungsintegral selbst bei der Ortsraumvariante – insgesamt für alle Punkte des Gitters

abspeichern, so bräuchte man  $O(M \cdot N^2)$  Speicherplätze. In dem vorgestellten Algorithmus braucht man jedoch zur Abspeicherung dieser Informationen nur ein oder zwei lineare Felder mit einer Länge der Ordnung  $N^2$ . Außerdem braucht man zur Abspeicherung der Quadratursummen ein lineares Feld, deren Länge gleich der Anzahl zu berechnender Zwei-Elektronen-Integrale ist. Die Länge dieses Feldes ist proportional zu  $N^4$ , es mag also sehr lang werden. Hier kann man sich helfen, indem man die Quadratursummen der einzelnen Zwei-Elektronen-Integrale in Blöcken einer bequemen Länge auf Datenträgern zwischenspeichert, von denen bei Bedarf jeweils ein Block eingelesen, bearbeitet und wieder abgespeichert wird. Bei Rechenanlagen mit mehreren parallel arbeitenden Prozessoren muß man dann nur dafür sorgen, daß ein Block nicht gleichzeitig von zwei oder mehr Prozessoren bearbeitet wird.

Im folgenden wird gezeigt, daß für genügend große Basissätze der Algorithmus verhältnismäßig geringe Rechenzeiten aufweist.

Im Falle der Impulsraumvariante muß man zunächst pro Punkt des Quadraturgitters  $c N^2$  Fourier-Transformierte von Dichten zweier Basisfunktionen berechnen. Dabei gilt  $c \leq 1$ . Im Falle reeller Basisfunktionen kann man  $c = 1/2$  setzen. Ist die durchschnittliche Zeit für die Berechnung einer Fourier-Transformierten  $t_s$ , so benötigt man für die Berechnung aller Fourier-Transformierten für alle Punkte des Quadraturgitters also die Zeit

$$T_1 = c N^2 M t_s. \quad (4.5-22)$$

Die Schleifen, die aus den Fourier-Transformierten die Zwei-Elektronen-Integrale berechnen, haben einen Zeitbedarf  $T_2$  proportional zu  $N^4$  und zu  $M$ :

$$T_2 = \varepsilon N^4 M \quad (4.5-23)$$

Den gesamten Zeitbedarf für den Algorithmus kann man demnach gemäß

$$T = T_1 + T_2 = c N^2 M t_s + \varepsilon N^4 M \quad (4.5-24)$$

abschätzen.

Ist  $t_p$  die durchschnittliche Zeit zur Berechnung einer Dichte zweier Basisfunktionen und  $t_d$  die durchschnittliche Zeit zur Berechnung eines Kernanziehungsintegrals, so braucht man für die Berechnung aller Dichten und Kernanziehungsintegrale für alle Quadratursummen in der Ortsraumvariante die Zeit

$$T'_1 = c N^2 M (t_p + t_d). \quad (4.5-25)$$

Die Schleifen zur Berechnung der Zwei-Elektronen-Integrale haben ebenfalls einen Zeitbedarf  $T'_2$  proportional zu  $N^4$  und zu  $M$ :

$$T'_2 = \varepsilon' N^4 M \quad (4.5-26)$$

In der Ortsraumvariante benötigt man für den Algorithmus also die Zeit

$$T' = T'_1 + T'_2 = c N^2 M(t_p + t_d) + \epsilon' N^4 M \quad (4.5-27)$$

für die gesamte Berechnung aller Zwei-Elektronen-Integrale.

Ist die durchschnittliche Zeit für die Berechnung der Zwei-Elektronen-Integrale mittels eines *anderen* Algorithmus  $t_v$ , so braucht man mit diesem anderen Algorithmus für alle diese Integrale größenordnungsmäßig die Zeit

$$T'' = k N^4 t_v, \quad (4.5-28)$$

da es  $N_V \propto N^4$  Zwei-Elektronen-Integrale zu berechnen gilt. Im Falle reeller Basisfunktionen kann man  $k = 1/8$  setzen.

Die Größen  $\epsilon$  und  $\epsilon'$  sollten sehr kleine Zahlen sein. Denn sie ergeben sich aus einfachsten Multiplikationen und Additionen. Macht man die vereinfachende Annahmen  $\epsilon = 0$  bzw.  $\epsilon' = 0$ , so ergibt sich die im folgenden dargestellte Bewertung der beiden Varianten des Algorithmus im Vergleich zu jenem anderen, konkurrierenden Algorithmus.

Für genügend große  $N$  sollten demnach beide Varianten des Algorithmus schneller sein als der Konkurrenzalgorithmus, da  $N^4$  schneller wächst als  $N^2$ .

So gilt  $T < T''$  für  $N > \sqrt{c M t_s / (k t_v)}$  für allgemeine bzw.  $N > 2\sqrt{M t_s / t_v}$  für reelle Basisfunktionen. Für genauere Abschätzungen braucht man nun die Zeiten  $t_s$  und  $t_v$  für den verwendeten Basissatz. Allgemein sollte  $t_s \leq t_v$  gelten. Da man ferner  $M \approx 10^4$  annehmen darf, müßte folglich zumindest ab  $N \approx 200$  die Impulsraumvariante des Algorithmus den Konkurrenzalgorithmus schlagen. Diese Abschätzung gilt für den Fall reeller Basisfunktionen unter der sehr pessimistischen Annahme, daß die Berechnung der Fourier-Transformierten einer Dichte durchschnittlich ebenso lange dauert wie die Berechnung eines Zwei-Elektronen-Integrals.

Für  $B$ -Funktionen kann man realistischere Abschätzungen erhalten unter den zusätzlichen Annahmen, daß die Zwei-Elektronen-Integrale beim Konkurrenzalgorithmus über eine dreidimensionale Integraldarstellung, die Fourier-Transformierten der Dichten dagegen über eine eindimensionale Integraldarstellung berechnet werden. Im folgenden wird wieder davon ausgegangen, daß man bei einer  $d$ -dimensionalen Integraldarstellung zwischen  $10^d$  und  $30^d$  Auswertungen des Integranden braucht. Die pessimistische Annahme, daß die Integranden der ein- und der dreidimensionalen Integraldarstellungen von ähnlicher Komplexität sind, erlaubt dann die Aussage, daß größenordnungsmäßig  $t_v/t_s$  zwischen  $10^3/30 \approx 30$  und  $30^3/10 = 2700$  liegt. Für  $M = 10^4$  folgt daraus, daß  $\sqrt{M t_s / t_v}$  zwischen etwa zwei und zwanzig liegt. Die Impulsraumvariante kann demnach schon für relativ kleine Basissätze dem Konkurrenzalgorithmus überlegen sein.

Die entsprechenden Abschätzungen sind recht ähnlich im Falle der Ortsraumvariante. Bei den Betrachtungen braucht man eigentlich immer nur  $t_s$  durch  $t_d + t_p$  zu ersetzen. Falls  $t_d + t_p \approx t_v$  gilt, ergibt sich wieder, daß für  $M \approx 10^4$  ab  $N \approx 200$  die Ortsraumvariante günstiger als der Konkurrenzalgorithmus wird. Realistischer ist für  $B$ -Funktionen die Annahme, daß man die Kernanziehungsintegrale mit einer zweidimensionalen Integraldarstellung berechnet, die Zwei-Elektronen-Integrale dagegen mit einer dreidimensionalen Integraldarstellung. Vernachlässigt man dann  $t_p$  gegenüber  $t_d$  und macht die pessimistische Annahme, daß die Integranden der zwei- und dreidimensionalen Integraldarstellungen von ähnlicher Komplexität sind, so kann  $t_v/(t_d + t_p) \approx t_v/t_d$  bis zu  $30^3/10^2 = 270$  betragen. Das hieße, daß  $\sqrt{M(t_d + t_p)/t_v} \approx 6$  möglich ist für  $M = 10^4$ . Unter diesen Annahmen wäre die Ortsraumvariante schon ab  $N \approx 12$  günstiger als der Konkurrenzalgorithmus.

Inwiefern diese Voraussagen sich bewähren, läßt sich erst durch numerische Experimente entscheiden. Diese Experimente hätten auch zu klären, ob man mit den oben angegebenen Werten von  $M$  tatsächlich die gewünschte Genauigkeit erzielen kann. Ferner sollte dabei die Frage untersucht werden, ob die oben erwähnten Oszillationen sich bei der Impulsraumvariante störend bemerkbar machen und die erzielbare Genauigkeit begrenzen. Diese Fragen muß man für jeden verwandten Typ von Basisfunktionen gesondert beantworten. Da der beschriebene Algorithmus noch nicht numerisch getestet wurde, muß eine abschließende Bewertung des Algorithmus noch ausgesetzt werden. Allerdings zeigen die Überlegungen dieses Abschnitts, daß solche Algorithmen sehr wahrscheinlich für große, möglicherweise aber auch schon für kleinere und mittlere Basissätze günstiger sind als Algorithmen, die ein Integral nach dem anderen berechnen und nicht berücksichtigen, daß man dadurch viele teuer errechnete Informationen verschenkt.

## 5. Numerische Quadraturverfahren bei Molekülintegralen mit $B$ -Funktionen

### 5.1. Verfahren auf der Grundlage von Möbius-Transformationen

#### 5.1.1. Einführung und Problemstellung

Im Rahmen dieser Arbeit werden wiederholt Integraldarstellungen auftreten, die eindimensionale Integrale

$$I = \int_0^1 w(s; m, n, \alpha, \beta, p) f(s, p) ds \quad (5.1-1)$$

mit Gewichtsfunktionen vom Typ  $(p, \alpha, \beta \in \mathbb{R}_+; m, n \in \mathbb{N})$

$$w(s; m, n, \alpha, \beta, p) = \frac{(1-s)^m s^n}{[p^2 s(1-s) + \alpha^2(1-s) + \beta^2 s]^{m+n+1/2}} \quad (5.1-2)$$

enthalten. Wir werden noch im einzelnen sehen, daß Gewichtsfunktionen von diesem Typ ihren Ursprung in der Verwendung einer eindimensionalen Integraldarstellung für die Fourier-Transformierte zweizentriger Produkte von  $B$ -Funktionen haben. Die Integraldarstellung hat dabei die Integrationsvariable  $s$ , die Fourier-Transformierte wird beim Argument  $p$  ausgewertet. Im letzten Kapitel wurde diese Integraldarstellung bei der Besprechung der Fourier-Transformationsmethode schon erwähnt. Aus dieser Besprechung ist auch schon klar, daß  $p$  meist die Rolle der Integrationsvariablen eines äußeren Integrals spielen wird. Das Integral  $I$  kann also selbst wiederum Bestandteil des Integranden eines Integrals über  $p$  bzw.  $p$  sein.

Die numerische Quadratur von Integralen mit Gewichtsfunktion (5.1-2) ist schwierig, obwohl diese Funktion auf dem Integrationsintervall  $(0, 1)$  beliebig oft differenzierbar ist. Der Grund für die Schwierigkeiten ist das Auftreten scharfer Spitzen im Intervall  $(0, 1)$  für gewisse Kombinationen der Parameter  $m, n, \alpha, \beta$  und  $p$ .

Die Ursache dieser Spitzen erkennt man am einfachsten durch Betrachtung der drei Grenzfälle  $\alpha \rightarrow \infty, \beta \rightarrow \infty$  und  $p \rightarrow \infty$ . In jedem der drei Fälle kann man dann im Nenner zwei von drei Summanden asymptotisch vernachlässigen, außer für die unmittelbare Nähe eines oder beider Randpunkte. Im Falle  $\alpha \rightarrow \infty$  dominiert beispielsweise außer bei  $s \approx 1$  der Term  $\alpha^2(1-s)$  die beiden Terme  $p^2 s(1-s)$  und  $\beta^2 s$ . Man erhält dann asymptotische Formen der Gewichtsfunktion (5.1-2). Diese Funktionen haben aber Singularitäten an einem Randpunkt oder an beiden Randpunkten des Integrationsintervalls. Diese asymptotischen



Formen sind in Tabelle 5.1.I zusammengestellt. In Wirklichkeit jedoch hat die Gewichtsfunktion Nullstellen auch an den Rändern, wo die asymptotischen Näherungsfunktionen Singularitäten haben. Dies bewirkt für ein genügend großes, aber fest gewähltes  $\alpha$ , daß die Gewichtsfunktion für kleine  $s$  zunächst der asymptotischen Näherungsfunktion folgt und demnach stark anwächst bis nahe an den Wert  $s = 1$ . Schließlich muß die Gewichtsfunktion aber schnell auf den Wert Null abfallen, den sie bei  $s = 1$  tatsächlich annimmt. Analoge Überlegungen gelten in den anderen Grenzfällen. Die asymptotischen Singularitäten bewirken so zusammen mit den tatsächlichen Nullstellen die scharfen Spitzen, von denen oben die Rede war.

**Tabelle 5.1.I** Asymptotische Formen der Gewichtsfunktion (5.1-2)

Das asymptotische Verhalten der Gewichtsfunktion (5.1-2) wird für verschiedene Grenzfälle angegeben. Singularitäten der asymptotischen Funktionen sind angegeben.

Grenzfall	Asymptotische Funktion	Singularitäten
$\alpha \rightarrow \infty$	$\frac{s^n}{(1-s)^{n+1/2} \alpha^{2m+2n+1}}$	$s = 1$
$\beta \rightarrow \infty$	$\frac{(1-s)^m}{s^{m+1/2} \beta^{2m+2n+1}}$	$s = 0$
$p \rightarrow \infty$	$(1-s)^{-n-1/2} s^{-m-1/2} p^{-2m-2n-1}$	$s = 0$ und $s = 1$

Eine andere Begründung für das Auftreten der scharfen Spitzen geht aus von der Tatsache, daß die Gewichtsfunktion selbst *außerhalb* des Integrationsintervalles Singularitäten besitzt. Diese rücken für bestimmte Kombinationen der Parameter allerdings dicht an das Integrationsintervall. Die Positionen dieser Singularitäten findet man als Nullstellen des quadratischen, auf dem Intervall  $(0, 1)$  überall positiven Polynoms, das im Nenner von Gl. (5.1-2) auftaucht:

$$p^2 s(1-s) + \alpha^2(1-s) + \beta^2 s = 0 \quad (5.1-3)$$

ist für

$$s_{1,2} = \frac{p^2 + \beta^2 - \alpha^2}{2p^2} \pm \sqrt{\left[ \frac{p^2 + \beta^2 - \alpha^2}{2p^2} \right]^2 + \frac{\alpha^2}{p^2}} \quad (5.1-4)$$

erfüllt. Die Nullstellen sind also reell und liegen außerhalb des Intervalls  $(0, 1)$ . In Tabelle 5.1.II sind die Positionen der Nullstellen in den drei oben angeführten Grenzfällen angegeben. Aus Tabelle 5.1.II ergibt sich z. B., daß für große  $\alpha$  eine Singularität der Gewichtsfunktion (5.1-2) sehr dicht bei der rechten Integrationsgrenze  $s = 1$  liegt, während die Position der anderen Singularität für  $\alpha \rightarrow \infty$  gegen  $-\infty$  geht. Entsprechend kann man die

anderen Grenzfälle interpretieren. In allen betrachteten Grenzfällen befinden sich eine oder beide Singularitäten der Gewichtsfunktion knapp außerhalb des Integrationsintervalles. In Verbindung mit den Nullstellen des Zählerpolynoms in Gl. (5.1-2) werden so die scharfen Spitzen erzeugt.

**Tabelle 5.1.II** Asymptotische Positionen der Singularitäten der Gewichtsfunktion (5.1-2)

Die asymptotischen Positionen der Singularitäten der Gewichtsfunktion (5.1-2) werden für verschiedene Grenzfälle angegeben.

Grenzfall	Asymptotische Position der Singularitäten		
$\alpha \rightarrow \infty$	$s \sim 1 + \beta^2/\alpha^2$	und	$s \sim -\alpha^2/p^2$
$\beta \rightarrow \infty$	$s \sim -\alpha^2/\beta^2$	und	$s \sim \beta^2/p^2$
$p \rightarrow \infty$	$s \sim -\alpha^2/p^2$	und	$s \sim 1 + \beta^2/p^2$

Die Position dieser Spitzen kann man durch Nullsetzen der logarithmischen Ableitung der Gewichtsfunktion finden. Nach kurzen Umformungen ergibt sich die Gleichung

$$0 = (n(1-s) - ms) [p^2 s(1-s) + \alpha^2(1-s) + \beta^2 s] - (m+n+1/2)s(1-s) [p^2(1-2s) - \alpha^2 + \beta^2]. \quad (5.1-5)$$

Zu bestimmen sind also die Nullstellen eines kubischen Polynoms. Wie man durch Betrachtung der Werte bei  $s=0$  und  $s=1$  sofort sieht, wechselt dieses Polynom im Intervall  $(0,1)$  mindestens einmal sein Vorzeichen. Da die Gewichtsfunktion in diesem Intervall positiv ist und an den Rändern verschwindet, bedeutet das, daß zwei Fälle unterschieden werden können. Entweder hat die Gewichtsfunktion im Intervall  $(0,1)$  genau ein Maximum, oder sie hat dort zwei Maxima mit einem Minimum dazwischen. Der erste Fall trifft für kleine  $p$  zu, der zweite für genügend große  $p$ . In den betrachteten Grenzfällen werden diese Maxima zu scharfen Spitzen.

Man kann demnach die Position der Spitzen leicht berechnen. Diese scharfen Spitzen bereiten aber Schwierigkeiten im Rahmen der numerischen Quadratur. Um das einzusehen, muß man sich vergegenwärtigen, wie Integrale numerisch ausgerechnet werden.

Der exakte, transfinite Integrationsprozeß wird auf dem Computer durch ein endliches Quadraturverfahren approximiert. Üblicherweise ersetzt man das eindimensionale Integral  $\int f(x) dx$  näherungsweise durch eine endliche Summe der Struktur

$$Q_n f = \sum_{j=1}^n w_j f(x_j). \quad (5.1-6)$$

Sind die Abszissen  $x_j$  und die Gewichte  $w_j$  vorgegeben und ist  $n$  fest, so spricht man im Englischen von einer „fixed quadrature rule“. Hieran anschließend wird dafür in dieser Arbeit die Bezeichnung „feste Quadraturregel“ verwandt. Werden die Abszissen und Gewichte erst im Rahmen eines Computerprogramms für einen beliebigen Integranden dem speziellen Verhalten dieses Integranden angepaßt, so spricht man von einem „automatischen Quadraturverfahren“ (DR, S. 418, Kap. 6). Andere gebräuchliche Bezeichnungen für die Abszissen sind „Stützstellen“ und „Knoten“. Man sagt auch, die Abszissen bilden ein „Quadraturgitter“. Die Anzahl der Knoten nennt man die „Ordnung“ der Quadraturregel.

Zu den festen Quadraturregeln gehören insbesondere Gauß-Regeln (DR, S. 95, Kap. 2.7). Bei diesen Quadraturregeln werden die Abszissen und Gewichte so bestimmt, daß Integrale vom Typ  $\int w(x)p(x)dx$  mit einer positiven Gewichtsfunktion  $w(x)$  durch die Gauß-Regel exakt ausgerechnet werden, wobei  $p(x)$  ein Polynom möglichst hohen Grades ist. Gauß-Regeln mit  $n$  Knoten sind exakt für Polynome bis zum Grad  $2n - 1$ . Zu jeder Gewichtsfunktion gehört eine besondere Gauß-Regel. Die Knoten der Gauß-Regel zur Gewichtsfunktion  $w(x)$  mit  $n$  Stützstellen sind die Nullstellen des Orthogonalpolynoms vom Grade  $n$  zu dieser Gewichtsfunktion (DR, S. 97). In Tabelle 5.1.III sind Bezeichnungen, Gewichtsfunktionen und Integrationsintervalle für die in dieser Arbeit verwendeten Gauß-Regeln zusammengestellt.

**Tabelle 5.1.III** Einige Gauß-Regeln

Bezeichnungen, Gewichtsfunktionen und Integrationsintervalle für die in dieser Arbeit verwandten Gauß-Regeln. Es gilt  $\alpha > -1$  und  $\beta > -1$ . Allen hier angegebenen Quadraturregeln kann man durch *lineare* Koordinatentransformationen zu einem breiteren Anwendungsbereich verhelfen. Man erhält dann andere Gewichtsfunktionen und/oder Integrationsintervalle als die hier angegebenen Standardfunktionen und -intervalle.

Bezeichnung	Symbol	Gewichtsfunktion	Intervall
Gauß-Legendre	$G_n$	$w(x) = 1$	$(-1, 1)$
Gauß-Jacobi	$G_n^{(\alpha, \beta)}$	$w(x) = (1 - x)^\alpha (1 + x)^\beta$	$(-1, 1)$
Gauß-Laguerre	$G_n^{(\alpha)}$	$w(x) = x^\alpha e^{-x}$	$(0, \infty)$

Wichtig ist, daß demnach die Knoten einer Gauß-Regel nicht frei wählbar sind. Sie müssen berechnet werden, ebenso die Gewichte. Als knappe Sprechweise wird „Berechnung der Quadraturregel“ benutzt anstelle von „Berechnung der Abszissen und Gewichte der Quadraturregel“. Die in Tabelle 5.1.III zusammengestellten Gauß-Regeln können komfortabel mit dem Unterprogramm D01BCF aus der NAG-Bibliothek berechnet werden (NAG 1983). Verwendet man Gauß-Legendre- oder Gauß-Jacobi-Regeln, so muß man Quadraturregeln

sehr hoher Ordnung verwenden, um akzeptable Genauigkeiten bei Integralen mit der Gewichtsfunktion (5.1-2) bei Vorliegen scharfer Spitzen zu erhalten. Der Grund ist, daß der Hauptbeitrag zum Integral aus den Teilen des Integrationsintervalles kommt, wo die Gewichtsfunktion diese Spitzen hat. Erst Gauß-Regeln mit sehr vielen Knoten haben aber genügend Stützstellen in diesen kleinen Regionen. Denn bei Gauß-Legendre-Regeln ist die Verteilung der Abszissen über das Integrationsintervall für hinreichend große Ordnung in etwa gleichförmig, während Gauß-Jacobi-Regeln das Verschwinden der Gewichtsfunktion am Rand dadurch berücksichtigen, daß die Randpartien des Intervalls geringes Gewicht bekommen. Dort sitzen aber nach unseren obigen Überlegungen gerade die Spitzen. Obwohl also der Zähler der Gewichtsfunktion (5.1-2) zur Verwendung einer Gauß-Jacobi-Regel einzuladen scheint, schneiden beim Vorliegen von scharfen Spitzen am Rand Gauß-Jacobi-Regeln in der Regel sogar schlechter ab als Gauß-Legendre-Regeln gleicher Ordnung.

Man kann nun auf die Idee kommen, die Gauß-Regeln zur Gewichtsfunktion (5.1-2) zu verwenden. Dann sollten sich alle Schwierigkeiten mit den Spitzen eigentlich von selbst erledigen. Hier stellen sich allerdings zwei Probleme. Wie kann man diese Gauß-Regeln berechnen? Und wie groß ist der dazu nötige numerische Aufwand?

Die Berechnung von Gauß-Regeln zu nicht standardisierten Gewichtsfunktionen ist ein durchaus ernstzunehmendes Problem der numerischen Mathematik (DR, S. 95, Kap. 2.7). Es gibt zwar eine ganze Reihe von Verfahren dazu. Diese sind aber nicht in den Standard-Software-Bibliotheken wie IMSL oder NAG zu finden (IMSL 1980; NAG 1983). Man ist also auf die Spezialliteratur (z. B. im DR) angewiesen, falls man sich für den Weg entscheidet, Gauß-Regeln zu nicht standardisierten Gewichtsfunktionen zu berechnen und dann zu verwenden.

Benutzt man die oben angegebene Tatsache, daß die  $n$  Knoten die Nullstellen des Orthogonalpolynoms  $n$ -ten Grades zur jeweiligen Gewichtsfunktion sind, so muß man numerisch diese Orthogonalpolynome generieren und ihre Nullstellen bestimmen, um allein die Knoten zu berechnen. Die Nullstellen eines Polynoms sagen wir vom dreißigsten Grad zu bestimmen, ist kein ganz billiger und numerisch durchaus schwieriger Prozeß. Die Generierung der Polynome könnte über die Momente der Gewichtsfunktion verlaufen. Im Falle der Gewichtsfunktion (5.1-2) sollte man die Momente dann aber analytisch kennen, denn ihre numerische Bestimmung ist aufgrund der Spitzen (!) sicherlich ebenfalls recht aufwendig. Dieser insgesamt hohe Aufwand für die Berechnung der Gauß-Regeln zur Gewichtsfunktion (5.1-2) ließe sich durchaus vertreten, wenn man diese Regeln einmal berechnen und dann zur wiederholten Verwendung bequem abspeichern könnte. Aufgrund der großen Zahl von Parametern, von denen diese Gewichtsfunktion abhängt, ist dies aber eine sehr speicheraufwendige Methode. Auch gehen bei der Verwendung hochdimensionaler Felder die Zugriffszeiten stark in die Höhe.

Andere übliche feste Quadraturregeln, sogenannte „interpolatorische Regeln“, haben frei wählbare Knoten. Ist ihre Ordnung  $n$ , so können sie Polynome bis zum Grade  $n - 1$  exakt integrieren. Sie sind demnach nur auf einem  $n$ -dimensionalen, linearen Raum von Funktionen exakt, im Gegensatz zu Gauß-Regeln, bei denen die entsprechende Dimension  $2n$  beträgt. Dies erklärt, warum Gauß-Regeln im Verhältnis so große Genauigkeit aufweisen. Diese interpolatorischen Regeln sind also schon vom Prinzip her nicht optimal. Außerdem gibt es bei bestimmten Vertretern dieser Art numerische Instabilitäten.

Verwendet man zusammengesetzte feste Quadraturregeln, bei denen in Teilintervallen jeweils eine Gauß-Regel verwandt und die entsprechenden Quadratursummen addiert werden, so verschlechtert man auch das günstige Verhältnis der Knotenzahl und Dimension des Polynomraumes, der exakt integriert wird. Betrachten wir der Einfachheit halber eine aus zwei Gauß-Regeln gleicher Ordnung  $n$  zusammengesetzte Quadraturregel. Sie hat  $2n$  Knoten. Der Polynomgrad, der exakt integriert werden kann, ist allerdings der maximale Grad in jedem Teilintervall, also  $2n - 1$ . Eine Gauß-Regel für das gesamte Intervall mit  $2n$  Abszissen könnte demgegenüber Polynome bis zum etwa doppelt so großen Grad  $4n - 1$  exakt integrieren.

Automatische Quadraturverfahren sind zuverlässig und robust. Man findet entsprechende Programme in Standard-Software-Bibliotheken, wie z. B. das Programm D01AJF aus der NAG-Bibliothek (NAG 1983). Will man nur wenige Integrale mit schwierigen Integranden berechnen, so kann man dies relativ günstig mit automatischen Verfahren machen. Allerdings haben auch diese Verfahren einige Nachteile (Lyness 1977; Lyness 1983; DR, S. 461).

Zum einen brauchen automatische Quadraturverfahren im Schnitt etwa dreimal so viele Auswertungen des Integranden wie geschickt gewählte Gauß-Regeln, um eine bestimmte Genauigkeit zu erzielen. Automatische Quadraturverfahren sind also teuer.

Ein weiterer Nachteil ist, daß die Näherungen, die automatische Quadraturverfahren produzieren, keine glatten Funktionen der Parameter der Integranden sind, selbst wenn die Integranden glatte Funktionen dieser Parameter sind. Der Grund ist, daß selbst für dicht benachbarte Parameterwerte völlig unterschiedliche Quadraturgitter zur Anwendung kommen können. Man erhält eine Art Stufenkurve, die dem wahren Verlauf der Funktion superponiert ist. Dieses unruhige Verhalten der produzierten Näherungen als Funktion der Parameter ist einer der Gründe, weshalb man meist keine besonders guten Resultate erzielt, wenn man automatische Quadraturverfahren für mehrdimensionale Integrale geschachtelt verwendet. Denn dann bekommt das äußere automatische Quadraturverfahren das unruhige Ergebnis des oder der inneren Verfahren als Eingabegröße und versucht diesen scheinbar sehr schwierigen Integranden mit sehr vielen Auswertungen zu berechnen. Gauß-Regeln einer festen Ordnung liefern als Quadraturergebnis dagegen glatte Funktionen der Parameter des Integranden, wenn dieser nur glatt genug ist.

Schließlich ist es bei den meisten automatischen Quadraturverfahren nicht möglich, die Informationen zu verwenden, die man über den Integranden schon hat. Z. B. haben wir gesehen, daß man die Positionen der Spitzen der Gewichtsfunktion (5.1-2) leicht ausrechnen kann. Wünschenswert wäre es, diese Informationen zu verwenden, um das Quadraturgitter entsprechend zu wählen.

Als Ausweg aus den geschilderten Schwierigkeiten bietet sich die Verwendung von Koordinatentransformationen (Newbery 1969; Iri *et al* 1970; Takahasi und Mori 1973; Takahasi und Mori 1974; de Doncker und Piessens 1976; Mori 1978; Homeier und Steinborn 1990a; DR, S. 142, Kap. 2.9.2, S. 199, Kap. 3.1) an. Durch nichtlineare Koordinatentransformationen kann man aus bekannten Quadraturgittern neue Gitter erzeugen, die den eigenen Wünschen genügen. Alternativ kann man auch sagen, daß durch Koordinatentransformationen aus pathologischen Integranden neue Integranden entstehen, die günstigere Eigenschaften haben.

Ein Beispiel ist die sogenannte „IMT“-Regel (DR, S. 142-144). Hier erzwingt man durch eine komplizierte, nichtanalytische Koordinatentransformation, daß alle Ableitungen des neuen Integranden an den Rändern des Integrationsintervalles verschwinden. Aufgrund der Euler-MacLaurin-Summenformel (DR, S. 136, Gl. (2.9.14)) läßt sich daher das transformierte Integral mittels einer Trapezformel gut berechnen.

Geht es aber nur darum, das Problem der numerischen Integration von Funktionen zu lösen, die eine scharfe Spitze bei oder nahe einer Integrationsgrenze aufweisen, so kann man eine wesentlich einfachere Klasse von Koordinatentransformationen verwenden. Es handelt sich dabei um die aus der Funktionentheorie wohlbekannten Möbius-Transformationen (vgl. z. B. Peschl 1967 oder Conway 1978). Verwendet man diese Transformationen als Koordinatentransformationen, so hängen sie normalerweise von einem Parameter ab. Durch geschickte Wahl des Parameters kann man die scharfe Spitze sehr stark verbreitern. Der transformierte Integrand hat dann ein breites Maximum, das normalerweise für herkömmliche Quadraturmethoden keine Probleme mehr aufwirft. Anders ausgedrückt verändert man das Quadraturgitter einer üblichen Gauß-Regel so, daß in der Region, wo die ursprüngliche Funktion die scharfe Spitze hat, ausreichend viele Stützstellen zu finden sind. Man erzeugt also eine neue Quadraturregel.

Im folgenden Abschnitt werden wir zunächst zeigen, wie man Koordinatentransformationen und speziell parameterabhängige Möbius-Transformationen benutzen kann, um aus bekannten Quadraturregeln neue Quadraturregeln zu konstruieren. In einem weiteren Abschnitt werden dann Regeln zur Wahl des Parameters angegeben, mit denen man das Problem der Quadratur von Funktionen mit einer scharfen Spitze an einem Rand des Integrationsintervalles in der Praxis angegangen werden kann. Und schließlich werden numerische Resultate der Methode präsentiert.

Hier soll hervorgehoben werden, daß diese Methode einen breiteren Anwendungsbereich

hat als nur den der Integrale mit Gewichtsfunktion (5.1-2) und demnach auch von allgemeinerem Interesse sein sollte (Homeier und Steinborn 1990a; Homeier und Steinborn 1990b; Steinborn und Homeier 1990).

### 5.1.2. Möbius-Transformationen und Quadraturregeln

Koordinatentransformationen kann man in der numerischen Quadratur verwenden, um einen günstigeren Verlauf des Integranden zu erzielen. Auf den neuen Integranden kann man dann feste Quadraturregeln oder automatische Quadraturverfahren anwenden.

Wendet man eine Koordinatentransformation

$$x = \varphi(u) \quad (5.1-7)$$

mit  $a = \varphi(c)$ ,  $b = \varphi(d)$  auf ein Integral der Form

$$I = \int_a^b f(x) dx \quad (5.1-8)$$

an, so erhält man

$$I = \int_c^d g(u) du \quad (5.1-9)$$

mit dem „neuen Integranden“

$$g(u) = f(\varphi(u)) \varphi'(u). \quad (5.1-10)$$

Im folgenden wird die Bezeichnung „transformierte Funktion“ für

$$h(u) = f(\varphi(u)) \quad (5.1-11)$$

verwendet. Eine feste Quadraturregel  $Q_n$  mit Gewichten  $w_j$  und Abszissen  $u_j$  liefert, angewandt auf den neuen Integranden, als Näherung für das Integral  $I$  den Ausdruck

$$Q_n(g) = \sum_{j=1}^n w_j g(u_j). \quad (5.1-12)$$

Dies kann man als eine neue Quadraturregel auffassen, die auf den ursprünglichen Integranden  $f(x)$  wirkt:

$$R_n(f) = \sum_{j=1}^n w_j \varphi'(u_j) f(\varphi(u_j)) = Q_n(g). \quad (5.1-13)$$

Die Gewichte dieser neuen Quadraturregel sind also  $\omega_j = w_j \varphi'(u_j)$ , die Abszissen hingegen  $x_j = \varphi(u_j)$ . Das Quadraturgitter  $\{u_j, j = 1, \dots, n\}$  der festen Regel  $Q_n$  ist durch Anwendung der Koordinatentransformation zum Quadraturgitter  $\{x_j, j = 1, \dots, n\}$  der festen Quadraturregel  $R_n$  transformiert worden.

Im folgenden betrachten wir nur beschränkte Integrationsintervalle<sup>1</sup>. Durch lineare Koordinatentransformationen kann man dann stets  $a = c = -1$  und  $b = d = 1$  erreichen. Es ist demnach keine Einschränkung, wenn wir im folgenden nur Koordinatentransformationen des Intervalls  $(-1, 1)$  auf sich selbst betrachten.

Dann kann man Möbius-Transformationen der Form

$$x = \varphi(\xi; u) = \frac{u + \xi}{1 + \xi u} \quad (5.1-14)$$

mit dem Parameter  $\xi$  als Koordinatentransformationen betrachten. Für  $-1 < \xi < 1$  sind das Abbildungen des Intervall  $(-1, 1)$  auf sich selbst. Die inverse Abbildung ist

$$u = \chi(\xi; x) = \varphi(-\xi; x). \quad (5.1-15)$$

Für  $\xi = 0$  erhält man die identische Abbildung.

Für jede feste Quadraturregel  $Q_n$  für das Intervall  $(-1, 1)$  erhält man auf die oben beschriebene Weise eine neue Quadraturregel  $R_n$  vom Möbius-Typ.

Wählt man für  $Q_n$  Gauß-Legendre-Regeln  $G_n$ , so erhält man als Regel  $R_n$  „Möbius-Legendre-Regeln“  $M_n^{(\xi)}$ , für Gauß-Jacobi-Regeln  $G_n^{(\alpha, \beta)}$  erhält man „Möbius-Jacobi-Regeln“  $M_n^{(\alpha, \beta, \xi)}$ .

Waren die Gauß-Regeln mit  $n$  Abszissen exakt für einen  $2n$ -dimensionalen Raum von Polynomen, so sind die Möbius-Regeln der Ordnung  $n$  exakt für einen  $2n$ -dimensionalen Raum bestimmter rationaler Funktionen. Dies wird im folgenden genauer ausgeführt.

Es gilt  $M_n^{(\xi)} f = \int_{-1}^1 f(x) dx$  für Funktionen

$$f(x) = \frac{1}{(1 - \xi x)^2} P_{2n-1} \left( \frac{x - \xi}{1 - \xi x} \right) \quad (5.1-16a)$$

$$= \frac{1}{(1 - \xi x)^2} \tilde{P}_{2n-1} \left( \frac{1}{1 - \xi x} \right) \quad (5.1-16b)$$

$$= \sum_{j=2}^{2n+1} b_j \left( \frac{1}{1 - \xi x} \right)^j. \quad (5.1-16c)$$

<sup>1</sup> Der Fall halbbunendlicher Integrationsintervalle ist in Homeier und Steinborn 1990a behandelt. Für Molekülintegrale ist dieser Fall noch nicht benutzt worden.



Hier sind  $P_{2n-1}$  und  $\tilde{P}_{2n-1}$  zwei beliebige, aber i. a. verschiedene Polynome vom Grade  $2n-1$  oder kleinerem Grad. Die  $\{b_j\}$  sind beliebige Konstanten. Hat  $f(x)$  die oben angegebene Form, so ist der neue Integrand  $g(u)$  nämlich ein Polynom in  $u$ , dessen Grad kleiner als  $2n$  ist. Für solche Integranden ist aber die Gauß-Legendre-Regel  $G_n$  exakt. Die Äquivalenz der verschiedenen für  $f(x)$  angegebenen Ausdrücke kann man leicht beweisen, wenn man beachtet, daß die Argumente der beiden Polynome über lineare Transformationen miteinander zusammenhängen. Es gilt

$$1 + \xi \left[ \frac{x - \xi}{1 - \xi x} \right] = (1 - \xi^2) \left[ \frac{1}{1 - \xi x} \right]. \quad (5.1-17)$$

Analog gilt  $M_n^{(\alpha, \beta, \xi)} f = \int_{-1}^1 f(x) dx$  für Funktionen vom Typ

$$f(x) = \frac{(1-x)^\alpha (1+x)^\beta}{(1-\xi x)^{\alpha+\beta+2}} P_{2n-1} \left( \frac{x-\xi}{1-\xi x} \right) = \frac{(1-x)^\alpha (1+x)^\beta}{(1-\xi x)^{\alpha+\beta+2}} \tilde{P}_{2n-1} \left( \frac{1}{1-\xi x} \right). \quad (5.1-18)$$

Hat nämlich  $f(x)$  diese Form, so ist die Anwendung der Möbius-Jacobi-Regel auf  $f(x)$  äquivalent zu einer Anwendung der entsprechenden Gauß-Jacobi-Regel auf einen neuen Integranden der Struktur

$$g(u) = (1-u)^\alpha (1+u)^\beta P_{2n-1}(u). \quad (5.1-19)$$

Für solche Funktionen gilt aber<sup>2</sup>

$$\int_{-1}^1 g(u) du = G_n^{(\alpha, \beta)} g. \quad (5.1-20)$$

Bekanntlich konvergieren Gauß-Legendre-Regeln für alle beschränkten und Riemann-integrierbaren Funktionen für  $n \rightarrow \infty$  gegen den richtigen Wert des Integrals (DR, S. 129). Andererseits ist zu jedem beschränkten und Riemann-integrierbaren Integranden  $f(x)$  der neue Integrand  $g(u)$  wieder beschränkt und Riemann-integrierbar, da die Möbius-Transformationen im kompakten Integrationsintervall stetig und stetig differenzierbar sind. Es folgt die Aussage, daß *Möbius-Legendre-Regeln für alle beschränkten und Riemann-integrierbaren*

<sup>2</sup> Wir verwenden stets sogenannte „adjusted weights“ (NAG 1983, D01BCF-NAG FORTRAN Library Routine Document). Diese enthalten die Gewichtsfunktion  $w$  nicht, so daß man also stets Integrale vom Typ  $\int f(x) dx$ , nicht aber vom Typ  $\int w(x) g(x) dx$  betrachtet. Die Gewichtsfunktion ist also gewissermaßen in die Funktion  $f(x)$  absorbiert.

*Integranden für  $n \rightarrow \infty$  gegen den Wert des Integrals konvergieren.* Der praktische Wert dieser Aussage ist allerdings gering, da keine Fehlerkontrolle oder Analyse der Konvergenzgeschwindigkeit gegeben ist.

Wichtig für die Anwendung der Möbius-Regeln ist die Frage, wie man den Parameter  $\xi$  zu wählen hat, um Informationen über den Verlauf des Integranden möglichst gut zu nutzen. Dieser Frage wird im nächsten Abschnitt nachgegangen.

### 5.1.3. Regeln zur Wahl des Parameters

Wir haben im letzten Abschnitt gesehen, wie man im Rahmen der numerischen Quadratur Koordinatentransformationen und speziell Möbius-Transformationen benutzen kann, um neue Quadraturregeln zu erzeugen. Die betrachteten Möbius-Transformationen und die entsprechenden Quadraturregeln hängen von einem Parameter ab.

In diesem Abschnitt werden einige Regeln zur Wahl des Parameters motiviert und beschrieben. Ziel ist dabei die Verwendung von Möbius-Transformationen zur Unterstützung der Quadratur von Funktionen mit einer scharfen Spitze an oder nahe einer Integrationsgrenze. Im nächsten Abschnitt werden numerische Ergebnisse vorgestellt, die zeigen, daß die numerische Quadratur solcher Funktionen durch Möbius-Transformationen unter Verwendung dieser Regeln wesentlich vereinfacht werden kann.

Wir betrachten die Koordinatentransformation (5.1-14) des Intervalls  $(-1, 1)$  auf sich selbst. Die Spitze des ursprünglichen Integranden liege im Intervall  $(x - \Delta x/2, x + \Delta x/2)$ . Dieses Intervall wird auf ein  $u$ -Intervall der ungefähren Länge

$$\Delta u = [\varphi'(\xi; \chi(\xi; x))]^{-1} \Delta x \quad (5.1-21)$$

abgebildet. Hier und im folgenden bedeutet der Strich Ableitung nach  $u$ . Ist  $\varphi'(\xi; \chi(\xi; x))$  klein, so kann das Intervall, das die Spitze enthält, enorm vergrößert werden. Alternativ kann man auch sagen, daß die Dichte der Abszissen der Regel  $Q_n$  im Intervall  $\Delta u$  etwa um den Faktor  $\varphi'(\xi; u)$  kleiner ist als die Dichte der Abszissen der Regel  $R_n$  im Intervall  $\Delta x$ , die man mittels der Koordinatentransformation (5.1-14) aus  $Q_n$  erzeugt.

Die Veränderung der Quadraturgitter unter Möbius-Transformationen sind in Abbildung 5.1.1 illustriert. Hier ist für  $\xi = 0.85$  die Veränderung eines gleichförmigen Quadraturgitters einer Trapezformel  $Q_n$  auf der  $u$ -Achse zu einem hochgradig ungleichförmigen Quadraturgitter  $R_n$  auf der  $x$ -Achse dargestellt. Die Dichte der Abszissen ist groß im  $x$ -Intervall  $I_+ = (\xi, 1)$ .

Will man Möbius-Transformationen für Quadraturzwecke einsetzen, so sollte man  $|\xi| \approx 1$  verwenden. Dies entspricht dem Fall einer scharfen Spitze an einem der beiden Ränder des

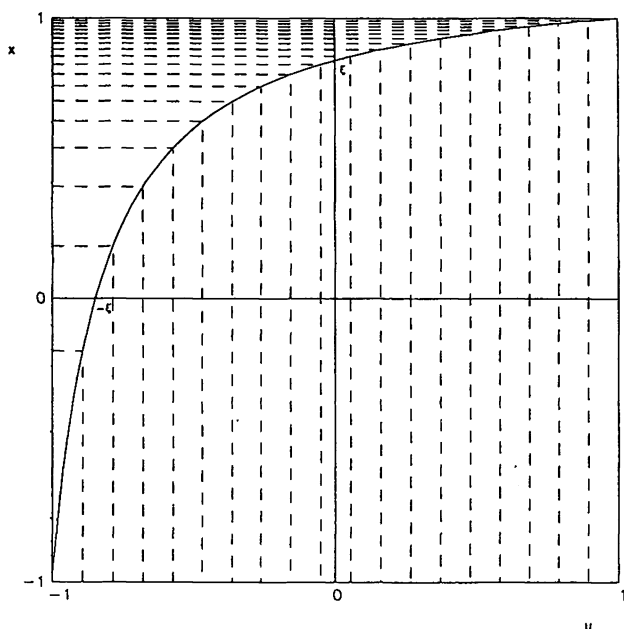


Abbildung 5.1.1 Auswirkungen von Möbiustransformationen auf Quadraturgitter

Dargestellt ist die Veränderung eines Quadraturgitters mit äquidistanten Abszissen auf der  $u$ -Achse zu einem ungleichförmigen Quadraturgitter auf der  $x$ -Achse unter einer Möbiustransformation (5.1-14) mit  $\xi = 0.85$ .

Integrationsintervalles. Denn die Extrema von  $\varphi'(\xi; u)$  liegen an den Integrationsgrenzen:

$$\varphi'(\xi; 1) = \frac{1 - \xi}{1 + \xi}, \quad \varphi'(\xi; -1) = \frac{1 + \xi}{1 - \xi}. \quad (5.1-22)$$

Für  $|\xi| \approx 1$  gilt

$$\begin{aligned} \varphi'(1 - \epsilon; 1) &= O(\epsilon), & \varphi'(1 - \epsilon; -1) &= O(1/\epsilon), \\ \varphi'(-1 + \epsilon; 1) &= O(1/\epsilon), & \varphi'(-1 + \epsilon; -1) &= O(\epsilon). \end{aligned} \quad (5.1-23)$$

Daraus und aus der Stetigkeit von  $\varphi'(\xi, u)$  folgt, daß  $\varphi'(\xi, u)$  klein ist für  $u \approx \xi$ , falls  $|\xi| \approx 1$  gilt.

Außerdem sollte man beachten, daß der Punkt  $u = 0$  dem Punkt  $x = \xi$  unter der Möbiustransformation entspricht. Daraus folgt, daß den  $u$ -Intervallen  $J_+ = (0, 1)$  bzw.

$J_- = (-1, 0)$  die  $x$ -Intervalle  $I_+ = (\xi, 1)$  und  $I_- = (-1, \xi)$  entsprechen. Für  $|\xi| \approx 1$  ist also eines der  $I$ -Intervalle sehr klein und wird auf ein sehr großes  $J$ -Intervall abgebildet. Gilt z. B.  $\xi = 0.9$ , so ändern sich die Längen der „+“-Intervalle von 0.1 auf 1, also um einen Faktor 10.

Diese Tatsachen legen die folgenden beiden empirischen Regeln für die Wahl des Parameters  $\xi$  nahe. Beide Regeln betreffen den Fall  $|\xi| \approx 1$ .

**REGEL W:** *Hat die Funktion  $f$  eine scharfe Spitze an einer Integrationsgrenze und nimmt die Hälfte des Spitzenwertes bei oder nahe dem Punkt  $x = x_0$  an, so wähle man  $\xi = x_0$ .*

*Hat die Funktion  $f$  eine scharfe Spitze nahe einer Integrationsgrenze und nimmt die Hälfte des Spitzenwertes bei dem Punkt  $x = x_0$  an, der näher der Intervallmitte liegt als die Spitze, so wähle man  $\xi = x_0$ .*

Wählt man  $\xi$  gemäß dieser Regel, so liegt der wichtigste Teil der scharfen Spitze in einem der Intervalle  $I_+$  oder  $I_-$ . Diese Regel kann man benutzen, wenn sowohl die Position als auch die (Halbwerts-)Breite der scharfen Spitze bekannt sind. Sind nur Informationen über die Position der Spitze zugänglich, so kann man die folgende Regel für die Wahl von  $\xi$  verwenden.

**REGEL W':** *Hat die Funktion  $f$  eine scharfe Spitze in der Nähe einer Integrationsgrenze bei oder nahe der Position  $x = x_0$ , so wähle man  $\xi = x_0$ .*

Die Auswirkungen dieser Regeln auf das Verhalten von Integranden sieht man am einfachsten durch Betrachtung einiger Beispiele.

Wir betrachten zunächst die Funktion

$$f(x) = \frac{250}{\pi} (1 + 2500(5x + 5)^2)^{-1}. \quad (5.1-24)$$

Diese Funktion hat eine sehr scharfe Spitze genau bei  $x = -1$ . Regel W' kann nicht angewandt werden. Regel W führt zur Wahl  $\xi = -0.996$ . Dies hat den Effekt, die halbe Halbwertsbreite von ca.  $1 - |\xi| \approx 0.004$  auf 1 für die transformierte Funktion  $h(u) = f(\varphi(\xi; u))$  zu erhöhen. Die transformierte Funktion unterscheidet sich aber vom neuen Integranden um den Faktor  $\varphi'(\xi; u)$ . Dieser Faktor ist groß für  $u \approx 1$ . Dies gibt dieser Region zusätzliches Gewicht. Im Idealfall resultiert ein breites Maximum des neuen Integranden in der Mitte des  $u$ -Intervalles. Diese Verhältnisse sind in Abbildung 5.1.2 veranschaulicht.

Befindet sich die scharfe Spitze nicht direkt an einem Rand des Integrationsintervalles, sondern nur nahe daran, so kann man beide Regeln anwenden. Die Anwendung von Regel W führt zu ganz ähnlichen Resultaten wie oben. Bei der Anwendung von Regel W' hat die transformierte Funktion  $h(u)$  ihr Maximum bei  $u = 0$ . Unter dem Einfluß des zusätzlichen

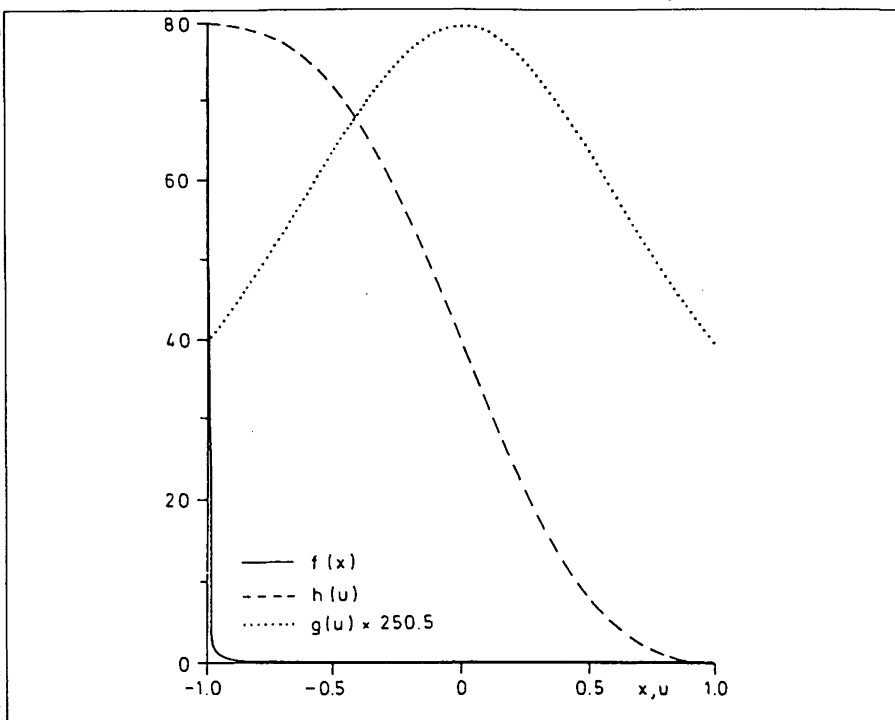


Abbildung 5.1.2 Auswirkungen von Möbius-Transformationen auf Spitzen am Rand

Dargestellt sind die Funktion (5.1-24), die transformierte Funktion  $h(u)$  und der neue Integrand  $g(u)$  unter einer Möbius-Transformation (5.1-14) mit  $\xi = -0.996$ .

Faktors  $\varphi'(\xi, u)$  des neuen Integranden wird bei diesem das Maximum noch zusätzlich verschoben. War die Spitze des ursprünglichen Integranden bei  $x \approx \pm 1$ , so rutscht durch den obigen Effekt das Maximum des neuen Integranden auf den Punkt  $u = \mp 1$  zu. Dies ist in Abbildung 5.1.3 am Beispiel der Funktion

$$f(x) = \frac{21}{5e^{30x-30} + 2e^{-(30x-30)}} \quad (5.1-25)$$

dargestellt.

Die Auswirkungen auf die numerische Quadratur kann man nicht unmittelbar aufgrund solcher Abbildungen vorhersagen. Genauere Aussagen zu dieser Frage ergeben sich aber aus den numerischen Testresultaten, die im nächsten Abschnitt vorgestellt werden.

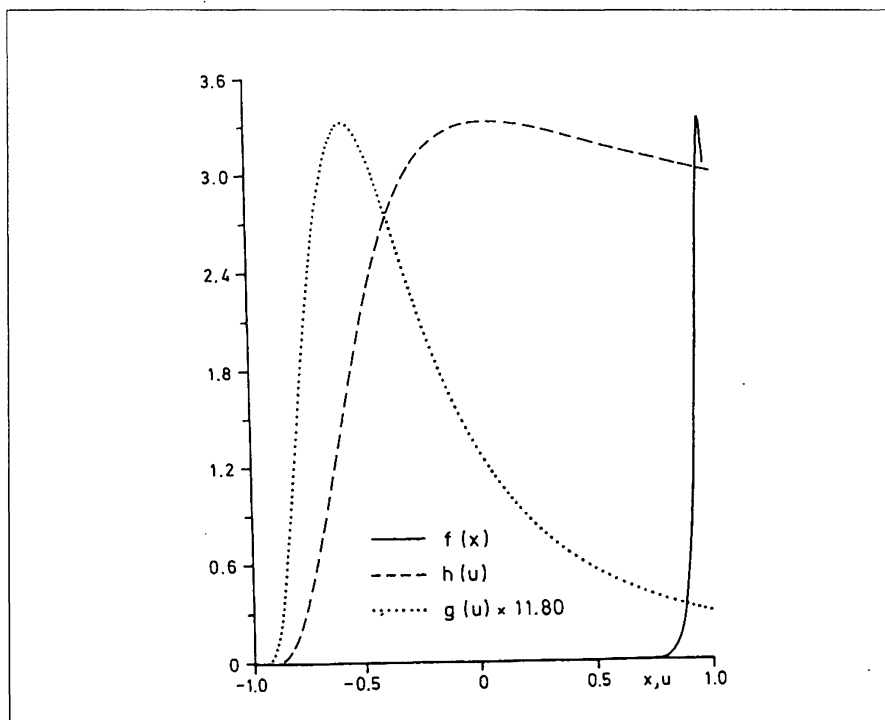


Abbildung 5.1.3 Auswirkungen von Möbius-Transformationen auf Spitzen nahe am Rand

Dargestellt sind die Funktion (5.1-25), die transformierte Funktion  $h(u)$  und der neue Integrand  $g(u)$  unter einer Möbius-Transformation (5.1-14) mit  $\xi = 0.98\bar{3}$ .

Die oben angegebenen Regeln zur Wahl von  $\xi$  sind so allgemein gehalten, daß man sie auf die große Klasse von Funktionen anwenden kann, die eine scharfe Spitze an oder nahe einer Integrationsgrenze besitzen.

Ist – wie im Falle von Integralen mit der Gewichtsfunktion (5.1-2) – eine Gewichtsfunktion für das Auftreten der scharfen Spitzen verantwortlich, kann man diese anstelle der Integrandenfunktion bei der Wahl von  $\xi$  mittels der beiden obigen Regeln verwenden.

Im folgenden werden zwei weitere Regeln zur Wahl von  $\xi$  kurz besprochen, die speziellere Anforderungen an den Integranden bzw. die Gewichtsfunktion stellen, damit sie angewendet werden können. Numerische Beispiele für diese Regeln werden nicht im nächsten Abschnitt, sondern in späteren Kapiteln präsentiert.

Im Falle der speziellen Gewichtsfunktion (5.1-2) hat sich die folgende Regel  $W''$  für die

Wahl von  $\xi$  bewährt.

REGEL W'': *Man stelle die Forderung*

$$\left. \frac{d}{du} [f(\varphi(\xi; u)) \varphi'(\xi; u)] \right|_{u=0} = 0 \quad (5.1-26)$$

als Bedingung für  $\xi$  und erzwingt so, daß der neue Integrand ein Maximum bei  $u = 0$  hat.

Regel W'' ist im Falle der Gewichtsfunktion (5.1-2) eine der effizientesten Regeln zur Wahl von  $\xi$ . Die Regeln W, W' und W'' sind miteinander verwandt, da sie als gemeinsames Ziel haben, daß der neue Integrand ein breites Maximum in der Mitte des  $u$ -Intervalles hat. Die Vermutung, daß Funktionen mit solch einem Maximum mit üblichen Quadraturverfahren wie Standardprogrammen zur automatischen Quadratur oder Gauß-Regeln leicht zu integrieren sind, wird sich aufgrund der numerischen Ergebnisse als richtig erweisen.

Für verwandte Gewichtsfunktionen, die im Rahmen von eindimensionalen Überlappungsintegralen auftreten, hat sich die folgende Regel für die Wahl von  $\xi$  am besten bewährt. Sie beruht auf einer anderen Idee als die oben angeführten Regeln.

REGEL S: *Man wähle  $\xi$  so, daß die nächste(n) Singularität(en) des neuen Integranden möglichst weit entfernt vom Mittelpunkt des  $u$ -Intervalls ist(sind).*

Beispiele für die Anwendung dieser Regel werden wir später sehen. Hier sei nur kurz skizziert, wieso diese Regel für die Wahl von  $\xi$  günstig sein sollte bei der Verwendung von Gauß-Regeln für die Quadratur des neuen Integranden. Gauß-Regeln sind exakt für Polynome möglichst hoher Ordnung, die man andererseits auch als abgebrochene Taylor-Reihen des Integranden auffassen kann. Der Fehler einer Gauß-Regel ist im wesentlichen bestimmt durch das erste vernachlässigte Glied dieser Taylor-Reihe. Nun ist bekannt, daß die Konvergenzgeschwindigkeit von Taylor-Reihen durch die Position der nächstgelegenen Singularität stark beeinflußt wird. Je näher die Singularität dem Entwicklungspunkt ist, desto langsamer konvergiert die Taylor-Reihe, desto größer ist also normalerweise der Beitrag des letzten vernachlässigten Gliedes. Der Entwicklungspunkt ist bei Gauß-Legendre-Regeln der Mittelpunkt des Integrationsintervalles. Will man also den Quadraturfehler bei Verwendung von Gauß-Regeln für den neuen Integranden möglichst klein machen, sollte man demnach Regel S verwenden.

**Tabelle 5.1.IV** Test der Exaktheit von Möbius-Legendre-Regeln

Integration der Funktion (5.1-27) im Intervall  $(-1, 1)$ . Verglichen werden Möbius-Legendre-Regeln mit  $n$  Knoten und  $\xi = 0.99$ , zusammengesetzte Gauß-Legendre-Regeln mit jeweils  $n/2$  Knoten in den beiden Teilintervallen  $(-1, \xi)$  und  $(\xi, 1)$  sowie Gauß-Legendre-Regeln mit  $n$  Knoten im ganzen Intervall.

$n$	$M_n^{(\xi)}$	$2 \times G_{n/2}$	$G_n$
6	0.64020582852274E-01	0.49629079797845E-01	0.38434384730484E-01
12	0.79999816453386E-01	0.70259513271884E-01	0.39891309049603E-01
18	0.80000000000012E-01	0.80072771803291E-01	0.40013497300621E-01
24	0.80000000000023E-01	0.79958305371547E-01	0.39998981860718E-01
30	0.80000000000030E-01	0.79979915710356E-01	0.40000269339997E-01
36	0.80000000000036E-01	0.80007575103510E-01	0.40019866647499E-01
42	0.80000000000049E-01	0.80000893325931E-01	0.40271528605446E-01
48	0.80000000000058E-01	0.79999159208116E-01	0.41362436137593E-01
54	0.80000000000071E-01	0.79999913306821E-01	0.43892520220912E-01
60	0.80000000000077E-01	0.80000093496585E-01	0.47904559066779E-01
66	0.80000000000094E-01	0.80000018643261E-01	0.52901271391736E-01
72	0.80000000000101E-01	0.79999990618991E-01	0.58200816634041E-01
78	0.80000000000116E-01	0.79999995950312E-01	0.63224292587656E-01
84	0.80000000000120E-01	0.80000000436095E-01	0.67605916376754E-01
90	0.80000000000131E-01	0.80000000674113E-01	0.71185190234159E-01
EXAKT	0.80000000000000E-01	0.80000000000000E-01	0.80000000000000E-01

### 5.1.4. Numerische Resultate

In diesem Abschnitt werden numerische Resultate vorgestellt, die zeigen, daß Möbius-Legendre-Regeln bei der numerischen Quadratur von Funktionen mit einer scharfen Spitze an einem Rand des Integrationsintervalles sowohl Gauß-Legendre-Regeln als auch zusammengesetzten Gauß-Legendre-Regeln überlegen sind.

Die Rechnungen wurden in FORTRAN 77 DOUBLE PRECISION durchgeführt, wobei man auf dem verwendeten Computer<sup>3</sup> höchstens 14–15 Stellen als genau ansehen kann.

<sup>3</sup> Siemens 7860 unter BS3000.



Tabelle 5.1.V Vergleich von Möbius-Legendre-Regeln mit Gauß-Regeln

Integration der Funktion (5.1-24) im Intervall  $(-1, 1)$ . Verglichen werden Möbius-Legendre-Regeln mit  $n$  Knoten und  $\xi = -0.996$ , zusammengesetzte Gauß-Legendre-Regeln mit jeweils  $n/2$  Knoten in den beiden Teilintervallen  $(-1, \xi)$  und  $(\xi, 1)$  sowie Gauß-Legendre-Regeln mit  $n$  Knoten im ganzen Intervall .

$n$	$M_n^{(\xi)}$	$2 \times G_{n/2}$	$G_n$
2	0.47698736539943E+00	0.25717911961145E+00	0.76387956128794E-02
4	0.49868181763000E+00	0.25799132918989E+00	0.25445674151040E-01
6	0.49934319074930E+00	0.26477038341198E+00	0.53308233761193E-01
8	0.49936278641216E+00	0.27420074113308E+00	0.90849450291002E-01
10	0.49936336360413E+00	0.28540778107589E+00	0.13718412369478E+00
12	0.49936338056374E+00	0.29812138170559E+00	0.19065883335771E+00
14	0.49936338106143E+00	0.31199282158946E+00	0.24868576778055E+00
16	0.49936338107602E+00	0.32665991225082E+00	0.30781504362994E+00
18	0.49936338107645E+00	0.34176173223231E+00	0.36414695176446E+00
20	0.49936338107646E+00	0.35695415610957E+00	0.41403289594223E+00
22	0.49936338107646E+00	0.37192355128466E+00	0.45482102839746E+00
24	0.49936338107647E+00	0.38639762451709E+00	0.48532765320079E+00
26	0.49936338107646E+00	0.40015275749602E+00	0.50585083762357E+00
28	0.49936338107647E+00	0.41301757870031E+00	0.51778976977044E+00
30	0.49936338107647E+00	0.42487293934338E+00	0.52309853841578E+00
36	0.49936338107647E+00	0.45389357086739E+00	0.51806138307735E+00
42	0.49936338107647E+00	0.47354377210798E+00	0.50659543691886E+00
48	0.49936338107648E+00	0.48571349775060E+00	0.50014811820363E+00
54	0.49936338107648E+00	0.49269135935868E+00	0.49830634397939E+00
60	0.49936338107648E+00	0.49641372035717E+00	0.49847223443011E+00
EXAKT	0.49936338107646E+00	0.49936338107646E+00	0.49936338107646E+00

In Tabelle 5.1.IV werden zunächst numerische Testresultate für die Funktion

$$f(x) = 0.0199 \frac{(x - 0.99)^{24}}{(1 - 0.99x)^{26}},$$

(5.1-27)

vorgestellt. Diese Funktion ist von der Form (5.1-16a). Man sollte daher erwarten, daß

**Tabelle 5.1.VI** Vergleich von Möbius-Legendre-Regeln mit Gauß-Regeln

Integration der Funktion (5.1-28) im Intervall  $(-1, 1)$ . Verglichen werden Möbius-Legendre-Regeln mit  $n$  Knoten und  $\xi = -0.9884$ , zusammengesetzte Gauß-Legendre-Regeln mit jeweils  $n/2$  Knoten in den beiden Teilintervallen  $(-1, \xi)$  und  $(\xi, 1)$  sowie Gauß-Legendre-Regeln mit  $n$  Knoten im ganzen Intervall.

$n$	$M_n^{(\xi)}$	$2 \times G_{n/2}$	$G_n$
6	0.28264678634632E-06	0.72562267719665E-07	0.67834553701652E-07
12	0.28746910945263E-06	0.11224849637843E-06	0.47906647127810E-06
18	0.28746397652403E-06	0.18371762574296E-06	0.32496633302472E-06
24	0.28746397641296E-06	0.24798144755885E-06	0.20140378793978E-06
30	0.28746397641360E-06	0.28238642552707E-06	0.28387429895994E-06
36	0.28746397641360E-06	0.29340928595350E-06	0.31321325123883E-06
42	0.28746397641360E-06	0.29386751802794E-06	0.29236901268645E-06
48	0.28746397641360E-06	0.29159156070307E-06	0.28005127856290E-06
54	0.28746397641360E-06	0.28955244562749E-06	0.28436796327906E-06
60	0.28746397641360E-06	0.28833377127955E-06	0.28889851839569E-06
66	0.28746397641360E-06	0.28774999999869E-06	0.28879969697007E-06
72	0.28746397641360E-06	0.28752008594263E-06	0.28747732207890E-06
78	0.28746397641360E-06	0.28745069009211E-06	0.28708425062143E-06
84	0.28746397641360E-06	0.28744080695992E-06	0.28731971558309E-06
90	0.28746397641360E-06	0.28744706624190E-06	0.28751385246528E-06
EXAKT	0.28746397641359E-06	0.28746397641359E-06	0.28746397641359E-06

für  $n > 12$  Möbius-Legendre-Regeln mit  $\xi = 0.99$  exakt werden. Wie man sieht, ist dies tatsächlich der Fall, abgesehen von relativen Fehlern der Größenordnung  $10^{-14} \times n$ , die durch Rundung bedingt sind.

In Tabelle 5.1.V werden Quadraturergebnisse für die Funktion (5.1-24) verglichen, die eine scharfe Spitze direkt am Rand des Integrationsintervalles hat. Man vergleiche auch Abbildung 5.1.2. Wie man aufgrund dieser Abbildung schon vermuten konnte, ist der neue Integrand mit einer Gauß-Legendre-Regel wesentlich einfacher zu quadrieren als der ursprüngliche Integrand. Dem entspricht, daß Möbius-Legendre-Regeln wesentlich schneller konvergieren als die Gauß-Legendre-Regeln, jeweils auf den ursprünglichen Integranden angewandt. Aber auch zusammengesetzte Gauß-Regeln schneiden wesentlich schlechter ab

**Tabelle 5.1.VII** Vergleich von Möbius-Legendre-Regeln für verschiedene Parameter

Integration der Funktion (5.1-28) im Intervall  $(-1, 1)$ . Verglichen werden Möbius-Legendre-Regeln mit  $n$  Knoten und verschiedenen Werten von  $\xi$ . Aufgetragen ist jeweils der negative dekadische Logarithmus des relativen Fehlers.

$n$	$\xi$									
	-0.9884	-0.988	-0.987	-0.986	-0.983	-0.98	-0.96	-0.94	-0.92	-0.9
6	1.8	1.8	2.0	2.6	1.7	1.6	2.2	0.9	1.7	0.8
12	4.7	4.9	5.0	4.5	4.3	4.3	3.4	2.6	2.1	1.8
18	9.4	8.1	8.0	7.8	7.1	6.7	4.7	4.7	3.6	2.8
24	11.7	11.8	11.3	11.4	10.4	10.2	7.3	6.1	5.2	4.4
30	13.7	13.7	13.7	13.8	14.4	12.7	9.1	8.6	6.0	5.3
36	13.8	13.7	13.8	13.8	14.0	13.9	11.3	9.3	7.7	6.9
42	13.8	13.7	13.8	13.8	13.7	14.0	14.5	10.9	9.5	8.0
48	13.7	13.7	13.7	13.7	13.9	13.8	14.1	12.7	10.8	10.5
54	13.5	13.6	13.6	13.6	13.6	13.7	14.0	14.1	13.5	10.9
60	13.6	13.6	13.5	13.6	13.6	13.7	14.0	14.1	15.2	12.6
66	13.5	13.5	13.5	13.5	13.6	13.6	14.1	14.1	14.3	14.5
72	13.5	13.5	13.5	13.5	13.6	13.6	14.0	14.1	14.0	14.0
78	13.4	13.5	13.5	13.5	13.5	13.6	13.9	14.1	14.2	14.1
84	13.4	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	14.0	14.0	14.1	14.1
90	13.4	13.4	13.4	13.5	13.5	13.5	13.9	13.8	14.1	14.1

als Möbius-Legendre-Regeln. In diesem Falle sind die zusammengesetzten Gauß-Regeln für größere Werte von  $n$  sogar schlechter als die Gauß-Regeln mit einem Intervall. Rundungsfehler treten nur in der letzten Stelle auf. Schon für  $n = 20$  erzielt man mit Möbius-Legendre-Regeln 14 Stellen.

In den Tabellen 5.1.VI und 5.1.VII werden Quadraturresultate für die Funktion

$$f(x) = 50 \frac{(50x + 50)^{10}}{[1 + 10(50x + 50)^2]^{13/2}} \quad (5.1-28)$$

vorgestellt. Diese Funktion besitzt eine scharfe Spitze in der Nähe eines Randes des Integrationsintervalles.

In Tabelle 5.1.VI wurde  $\xi$  mittels der Regel  $W'$  gewählt. Wieder konvergieren Möbius-Legendre-Regeln wesentlich schneller als Gauß-Legendre-Regeln, sowohl für solche mit einem

**Tabelle 5.1.VIII** Vergleich von Möbius-Legendre-Regeln für verschiedene Parameter

Integration der Funktion (5.1-25) im Intervall  $(-1, 1)$ . Verglichen werden Möbius-Legendre-Regeln mit  $n \in \{6, 12, 18, \dots, 90\}$  Knoten und verschiedenen Werten von  $\xi$ . Aufgetragen ist jeweils die Zahl exakter Stellen für einige Werte von  $n$ . Der Wert von  $n$  aus dem angegebenen Bereich, bei dem zum ersten Mal 13 Stellen exakt sind, ist als  $n(13)$  bezeichnet.

$\xi$	$n = 6$	$n = 12$	$n = 18$	$n = 24$	$n = 30$	$n(13)$
0.98 $\overline{3}$	3	3	4	5	7	60
0.96 $\overline{6}$	2	5	6	7	9	42
0.950	3	5	7	10	11	36
0.93 $\overline{3}$	3	5	8	10	13	30
0.92 $\overline{6}$	3	5	9	11	13	30
0.920	3	5	9	11	13	30
0.91 $\overline{3}$	3	7	9	13	13	24
0.90 $\overline{6}$	3	6	9	12	13	30
0.900	3	5	9	12	13	30
0.89 $\overline{3}$	3	7	10	13	13	24
0.88 $\overline{6}$	3	6	9	13	13	24
0.880	2	5	9	13	13	24
0.87 $\overline{3}$	3	5	9	13	13	24
0.86 $\overline{6}$	3	6	10	12	13	30
0.85 $\overline{3}$	3	6	9	13	13	24
0.83 $\overline{3}$	2	6	8	12	13	30
0.76 $\overline{6}$	3	5	7	10	12	36
0.66 $\overline{6}$	2	4	7	7	11	42
0.33 $\overline{3}$	0	3	3	5	7	—
0.000	1	2	3	4	5	—

Intervall als auch für zusammengesetzte. Bei  $n = 30$  erzielt man 13 richtige Stellen mit Möbius-Legendre-Regeln. Rundungsfehler sind nur in der letzten Stelle zu verzeichnen.

In Tabelle 5.1.VII werden Ergebnisse zusammengestellt, die zeigen, daß für einen weiten Bereich von  $\xi$  gute bis sehr gute Quadraturresultate für die Funktion (5.1-28) mit Möbius-Legendre-Regeln erzielt werden können. Der angegebene negative dekadische Logarithmus des relativen Fehlers entspricht einer effektiven Zahl korrekter Stellen. Ist z. B. der relative

Fehler  $10^{-3}$ , so sind die führenden drei Ziffern exakt. Man sieht, daß bis  $\xi = -0.98$  die Ergebnisse noch sehr gut sind. Für den Wert  $\xi = -0.9884$ , der der Regel  $W'$  entspricht, erhält man in diesem Fall ähnlich gute Ergebnisse wie für  $\xi = -0.983$ , der zur Regel  $W$  korrespondiert. Der Bereich akzeptabler Werte von  $\xi$  ist also groß.

In Tabelle 5.1.VIII werden analog Quadraturresultate für die Funktion (5.1-25) vorgestellt. Die Ergebnisse zeigen, daß auch im Falle der Funktion (5.1-25) für einen weiten Bereich von  $\xi$  gute bis sehr gute Quadraturresultate mit Möbius-Legendre-Regeln erzielt werden können. Aufgetragen ist die Zahl exakter Stellen als Funktion von  $\xi$  und  $n$ . Die Zeile zu  $\xi = 0$  entspricht Gauß-Legendre-Regeln, die zu  $\xi = 0.98\bar{3}$  Regel  $W'$  und die zu  $\xi = 0.89\bar{3}$  der Regel  $W$ . Man sieht, daß auch hier Möbius-Legendre-Regeln den Gauß-Legendre-Regeln weit überlegen sind. In diesem Beispiel wird der Bereich akzeptabler  $\xi$  sehr viel besser unter Verwendung von Regel  $W$  als von Regel  $W'$  gefunden. Das ist auch nicht verwunderlich, da letztlich Regel  $W$  Informationen über Position und Breite der Spitze verwendet, Regel  $W'$  dagegen nur über die Position der Spitze.

**Tabelle 5.1.IX** Vergleich von Möbius-Legendre-Regeln mit Gauß-Regeln für verschiedene Funktionen

Verglichen werden Möbius-Legendre-Regeln mit  $n$  Knoten und  $\xi = -0.9884$ , Gauß-Legendre-Regeln mit  $n$  Knoten im ganzen Intervall und zusammengesetzte Gauß-Legendre-Regeln mit jeweils  $n/2$  Knoten in den beiden Teilintervallen  $(-1, \xi)$  und  $(\xi, 1)$ . Aufgetragen sind die Zahlen  $n_5/n_{10}$  von Auswertungen des Integranden, die für fünf bzw. zehn exakte Stellen benötigt werden. Drei Sterne bedeuten, daß die entsprechende Zahl größer ist als 200. Angegeben sind die verwandten Werte von  $\xi$  und die Regel, nach der sie gewählt wurden.

Funktion	$\xi$	$M_n^{(\xi)}$	$G_n$	$2 \times G_{n/2}$	Regel
(5.1-24)	-0.996	7/14	74/173	148/346	W
(5.1-27)	0.99	12/13	183/**	44/92	-
(5.1-28)	-0.9884	13/22	104/**	204/348	$W'$
(5.1-28)	-0.983	14/24	104/**	204/348	W
(5.1-25)	$0.89\bar{3}$	10/18	29/59	24/96	W
(5.1-25)	$0.98\bar{3}$	19/39	29/59	54/96	$W'$

Wurde bisher eher die Frage numerisch beantwortet, welche Genauigkeit man für vorgegebene Knotenzahl  $n$  erzielt, kann man auch umgekehrt untersuchen, welche Ordnung Quadraturregeln haben müssen, um eine vorgegebene Zahl exakter Stellen zu erreichen. Ergebnisse zu diesem Punkt kann man der Tabelle 5.1.IX entnehmen. Hier werden einfache

Quadraturregeln mit bis zu 200 Abszissen zugrundegelegt, aus denen man zusammengesetzte Quadraturregeln mit zwei Teilintervallen und bis zu 400 Punkten aufbauen kann. Verglichen werden wieder Ergebnisse für Möbius-Legendre-Regeln, einfache Gauß-Legendre-Regeln und zusammengesetzte Gauß-Legendre-Regeln mit jeweils gleicher Anzahl von Abszissen in den beiden Intervallen  $(-1, \xi)$  und  $(\xi, 1)$ . Angegeben ist die Zahl von Auswertungen des Integranden, die nötig sind, um fünf bzw. zehn exakte Stellen zu erzielen.

Wenn auch der Schwerpunkt der in diesem Kapitel behandelten Quadraturmethoden feste Quadraturregeln sind, so sei doch bemerkt, daß man Möbius-Transformationen auch mit automatischen Quadraturverfahren kombinieren kann. Testresultate für die Funktion (5.1-24) wurden mit Hilfe des in der NAG-Bibliothek vorhandenen FORTRAN-Unterprogramms D01AJF berechnet. Dieses Programm implementiert ein automatisches Quadraturverfahren für allgemeine Anwendungen. Durch Angabe zweier Parameter EPSABS und EPSREL gibt man gewünschte absolute und relative Genauigkeiten vor. Man erhält dann als Ausgabe den genäherten Wert des Integrals, die Zahl der Auswertungen des Integranden und einen geschätzten Wert des absoluten Fehlers des Verfahrens. Bei den vorliegenden Tests wurde EPSABS = 0 gewählt. Dann wird das Quadraturverfahren allein aufgrund des relativen Fehlers abgebrochen. Bei direkter Anwendung von D01AJF auf die Funktion (5.1-24) benötigte das automatische Quadraturverfahren 357 Auswertungen des Integranden bei der Wahl EPSREL =  $10^{-9}$ , hingegen 399 Auswertungen für EPSREL =  $10^{-13}$ . Schaltete man hingegen eine Möbiustransformation mit  $\xi = -0.996$  vor, wandte man also D01AJF auf den neuen Integranden  $g(u)$  entsprechend dieser Möbius-Transformation an, so brauchte das automatische Quadraturverfahren für beide gewünschten Werte der relativen Genauigkeit nur 63 Auswertungen des Integranden. Der tatsächliche Fehler bei all diesen Anwendungen von D01AJF war kleiner als  $10^{-14}$ . Hier sollte man bemerken, daß man bei Verwendung von Möbius-Legendre-Regeln mit dem angegebenen Wert von  $\xi$  nur 20 Auswertungen des Integranden braucht, um die gleiche Genauigkeit zu erreichen. Ein dem Integranden angepaßtes automatisches Quadraturverfahren braucht in diesem Fall also etwa dreimal mehr Auswertungen des Integranden als eine ebenfalls dem Integranden angepaßte feste Quadraturregel.

Koordinatentransformationen bieten also die Möglichkeit, Wissen über den Integranden zu verwenden, um die Zahl der Auswertungen des Integranden zu verringern. Man kann sie mit herkömmlichen Gauß-Regeln, aber auch mit automatischen Quadraturverfahren kombinieren. In beiden Fällen gelingt es auf diese Weise, die Entwicklung hochgradig spezialisierter Verfahren zu vermeiden. Man muß also nicht zu jeder neuen Gewichtsfunktion Gauß-Regeln berechnen oder automatische Quadraturverfahren für sehr spezielle Klassen von Integranden entwickeln. Auch ohne diese Aufgaben für Spezialisten zu lösen, kann man bei geschickter Wahl der Koordinatentransformation sehr effiziente Quadraturverfahren erhalten, wie in diesem Abschnitt gezeigt wurde: Die Verwendung der einparametrischen Gruppe der Möbius-

Transformationen (5.1-14) ergibt in Kombination mit geeigneten Regeln zur Wahl des Parameters und Standardverfahren der numerischen Quadratur wie Gauß-Legendre-Regeln oder automatischen Verfahren eine sehr effektive Methode für die numerische Berechnung von Integralen, deren Integranden eine scharfe Spitze an einem Rand des Integrationsintervalles haben.

## 5.2. Verfahren auf der Grundlage von Laguerre-Regeln

### 5.2.1. Einführung und Problemstellung

Wie in Kapitel 4 bei der allgemeinen Besprechung der Fourier-Transformationsmethode schon herausgestellt wurde, gibt es bei Verwendung von  $B$ -Funktionen für Kernanziehungsintegrale und Zwei-Elektronen-Integrale mehrdimensionale Integraldarstellungen. Sie enthalten von der Verwendung der Feynman-Identität herrührende Parameterintegrale mit Gewichtsfunktion (5.1-2). Zusätzlich enthalten die Integraldarstellungen ein weiteres Integral. In diesem Abschnitt geht es um Quadraturverfahren für dieses Integral. Um geeignete Quadraturverfahren auszuwählen, muß man Informationen über die Struktur des Integranden haben.

Geht man von Gl. (4.4-25) aus und führt die Winkelintegration mittels der Rayleigh-Entwicklung aus, so wird man auf eine zweidimensionale Integraldarstellung der Struktur

$$I = \int_0^{\infty} dp \int_0^1 ds w_{12}(s, p) f(s, p) \quad (5.2-1)$$

für das Kernanziehungsintegral geführt. Hier entspricht  $w_{12}(s, p)$  der Gewichtsfunktion (5.1-2). Für das Zwei-Elektronen-Integral erhält man unter Verwendung von Gl. (4.4-32) eine dreidimensionale Integraldarstellung von der Form

$$J = \int_0^{\infty} dp \int_0^1 ds w_{21}(s, p) g(s, p) \int_0^1 dt w_{34}(t, p) h(s, t, p). \quad (5.2-2)$$

Hier sind  $w_{21}(s, p)$  und  $w_{34}(t, p)$  von der Struktur der Gewichtsfunktion (5.1-2). In beiden Integraldarstellungen können aufgrund der Gewichtsfunktionen scharfe Spitzen im Integranden auftreten. Will man diese lokalisieren, um Möbius-Regeln zur Quadratur der Parameterintegrale über  $s$  und  $t$  verwenden zu können, so sollte das  $p$ -Integral – so wie jeweils angegeben

– das äußere Integral sein. Für kleine  $p$  haben die Gewichtsfunktionen jeweils ein Maximum, für große  $p$  dagegen in jedem Fall zwei scharfe Spitzen an den Rändern der beschränkten Integrationsintervalle.

Das neben den Parameterintegralen über  $s$  und  $t$  auftretende Integral ist das Radialintegral einer Integration über  $p$ . Die entsprechenden Winkelintegrationen sind für die oben angeführten Integraldarstellungen mittels der Rayleigh-Entwicklung schon analytisch ausgeführt und interessieren hier insofern, weil sie oszillierende Bestandteile des Integranden in Form von sphärischen Bessel-Funktionen verursachen. Diese stecken in den Funktionen  $f(s, p)$  bzw.  $h(s, t, p)$ .

Weitere Bestandteile des Integranden sind Überlappungsintegrale mit gleichen Exponentialparametern. Diese Überlappungsintegrale sind in den Funktionen  $f(s, p)$  bzw.  $g(s, p)$  und  $h(s, t, p)$  enthalten. Die Exponentialparameter wiederum sind für große Werte von  $p$  asymptotisch proportional zu  $p$ . Da zweizentrig Überlappungsintegrale von  $B$ -Funktionen mit gleichen Exponentialparametern als endliche Linearkombinationen von  $B$ -Funktionen mit demselben Exponentialparameter geschrieben werden können, verschwinden diese Überlappungsintegrale für große Exponentialparameter exponentiell. Demnach verschwindet für große  $p$  der Integrand normalerweise exponentiell.

Es stellt sich also das numerische Problem, mehrdimensionale Integraldarstellungen auszuwerten, die einerseits ein Radialintegral über  $p$  enthalten und deren Integranden für große  $p$  exponentiell gedämpfte Schwingungen ausführt. Zum anderen enthalten die Integranden in den Parameterintegralen u. U. sehr scharfe Spitzen.

Für die mehrdimensionalen Integrale sollen im wesentlichen Produktregeln verwendet werden. Diese bestehen aus Gauß-Laguerre-Regeln für die  $p$ -Integration und Möbius-Regeln für die Parameterintegrationen.

Wie wir in Tabelle 5.1.III gesehen haben, sind Gauß-Laguerre-Regeln  $G_n^{(\alpha)}$  für Integrale auf dem Intervall  $(0, \infty)$  mit Gewichtsfunktion  $x^\alpha e^{-x}$  geeignet. Im Anhang E wird gezeigt, wie man aus solchen Regeln sehr leicht auch Regeln zur Gewichtsfunktion  $x^\alpha e^{-\rho x}$  gewinnen kann. Auch diese Regeln werden als Gauß-Laguerre-Regeln bezeichnet.

Man wählt solche Laguerre-Regeln zu  $\alpha = 0$  und geeignetem  $\rho$  als Quadraturregeln für das  $p$ -Integral. Auf der Grundlage dieser Laguerre-Regeln bauen Verfahren auf, die aufgrund relativer und/oder absoluter Genauigkeitsschranken die Quadratursumme für das  $p$ -Integral abbrechen und so Auswertungen des Integranden einsparen. Wir werden im nächsten Abschnitt sehen, daß man zusätzlich Auswertungen einsparen kann, wenn das  $p$ -Integral das äußere Integral ist. Da nämlich der Integrand exponentiell fällt, andererseits in Summen nur absolute Genauigkeiten eine Rolle spielen, braucht man für größere Werte von  $p$  nur noch Regeln relativ niedriger Ordnung für die Approximation der inneren Parameterintegrale. Für diesen Zweck kann man die im letzten Abschnitt beschriebenen Möbius-Regeln



gut verwenden. Wie diese Verbindung zu den Möbius-Regeln praktisch aussieht, wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels gezeigt.

Die hier besprochenen Quadraturverfahren sind schon in Veröffentlichungen beschrieben worden (Homeier und Steinborn 1990b; Steinborn und Homeier 1990).

### 5.2.2. Beschreibung der Verfahren

Den hier beschriebenen Quadraturverfahren für die mehrdimensionalen Integrale liegen Produktregeln zugrunde. Diese werden zunächst kurz beschrieben. Im Anschluß daran werden Methoden vorgestellt, die die Einsparung von Auswertungen des Integranden erlauben.

Das Integral  $I$  aus Gl. (5.2-1) wird durch eine zweidimensionale Quadratursumme approximiert:

$$I \approx \sum_{j=1}^n w_j \sum_{k=1}^{n_j} \bar{w}_k w_{12}(s_k, p_j) f(s_k, p_j). \quad (5.2-3)$$

Für das Zwei-Elektronen-Integral  $J$  aus Gl. (5.2-2) wird die Näherung

$$J \approx \sum_{j=1}^n w_j \sum_{k=1}^{n_j} \bar{w}_k w_{21}(s_k, p_j) g(s_k, p_j) \sum_{\ell=1}^{n'_j} \bar{w}'_{\ell} w_{34}(t_{\ell}, p_j) h(s_k, t_{\ell}, p_j). \quad (5.2-4)$$

verwendet. Hier sind  $w_j$  bzw.  $p_j$  die Gewichte bzw. Abszissen einer Quadraturregel  $P$  der Ordnung  $n$  für das  $p$ -Integral,  $\bar{w}_k$  bzw.  $s_k$  die Gewichte und Abszissen einer Quadraturregel  $S_j$  der Ordnung  $n_j$  für das  $s$ -Integral und  $\bar{w}'_{\ell}$  bzw.  $t_{\ell}$  die Gewichte und Abszissen einer Quadraturregel  $T_j$  der Ordnung  $n'_j$  für das  $t$ -Integral. Im folgenden sei die Reihenfolge  $p_1 < p_2 < \dots < p_n$  zugrundegelegt. Wie durch den Index  $j$  angedeutet, ist es möglich, für jede Stützstelle der Regel  $P$  unterschiedliche Regeln  $S_j$  und  $T_j$  zu verwenden.<sup>4</sup> Die entsprechende Abhängigkeit der Gewichte und Abszissen dieser Regeln von  $j$  wird zur Vereinfachung der Notation unterdrückt. Quadratursummen der obigen Struktur werden durch die parametrische Abhängigkeit der Gewichtsfunktionen von  $p$  nahegelegt.

Die Regeln  $S_j$  und  $T_j$  für die  $s$ - und  $t$ -Integrale sind aus Möbius-Regeln aufgebaut. Dies wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

Für  $P$  wählt man am besten eine Gauß-Laguerre-Regel zur Gewichtsfunktion  $e^{-\rho p}$ . Ein Problem bei der Anwendung von Laguerre-Regeln zur Gewichtsfunktion  $e^{-\rho p}$  ist die Wahl eines geeigneten Wertes von  $\rho$ . Wie man Anhang E entnimmt, ist  $\rho$  im wesentlichen ein Skalenparameter. Er setzt gewissermaßen eine Längenskala im  $p$ -Bereich. Im Falle der oben

<sup>4</sup> Man könnte im Prinzip sogar noch in Abhängigkeit von der jeweiligen Stützstelle  $s_k$  unterschiedliche Regeln für die Berechnung des  $t$ -Integrals verwenden. Diese Möglichkeit soll hier aber nicht weiter verfolgt werden.

angegebenen Integrale gibt es unter Umständen aber zwei relevante Längen. Zum einen spielt die durchschnittliche Wellenlänge der Oszillationen eine Rolle, zum anderen wird durch den exponentiellen Abfall des Integranden für große  $p$  eine Längenskala gesetzt. Bewährt hat sich die folgende Vorgehensweise: Man wählt

$$\rho = \max(\{R\}, \{\alpha^{-1}\}). \quad (5.2-5)$$

Hier steht  $\{R\}$  für die Abstände der Zentren, die das Molekülintegral charakterisieren. Hingegen bedeutet  $\{\alpha^{-1}\}$  die Menge der inversen Skalenparameter der beteiligten Basisfunktionen. Diese Längenskalen sind demnach gut geeignet, um typische Ausdehnung des Integranden im  $p$ -Bereich zu charakterisieren.

Wie in der Einführung schon bemerkt, oszilliert der Integrand. Diese Oszillationen sind zwar gedämpft. Trotzdem erzwingen sie relativ hohe Ordnungen der Laguerre-Regeln. Denn zwischen den einzelnen Nullstellen des Integranden müssen genügend viele Stützstellen der Quadraturregeln zu finden sein, um ausreichend genaue Resultate zu erzielen. Es gibt auch Fälle, wo die Oszillationen so heftig sind, daß sie die insgesamt erzielbare Genauigkeit aufgrund von Rundungsfehlern stark herabsetzen. In diesen Fällen empfiehlt sich die Verwendung von Integraldarstellungen, deren Integrand nicht oszilliert. Wahrscheinlich sind die mit der Bessel-Transformationsmethode gewonnenen Darstellungen in diesem Zusammenhang besonders wertvoll.

Für die mit der Fourier-Transformationsmethode hergeleiteten Darstellungen, die oben in ihrer Struktur beschrieben wurden, muß man also aufgrund der Oszillationen Laguerre-Regeln hoher Ordnung verwenden. Dies ist deshalb unangenehm, weil die Ordnung der Quadraturregel für das  $p$ -Integral mit den Ordnungen der Regeln für die Berechnung der Parameterintegrale zu multiplizieren ist. Die Zahl der Auswertungen des relativ komplizierten Integranden und die Rechenzeiten gehen also in die Höhe. In früheren Arbeiten (Grotendorst 1985; Grotendorst und Steinborn 1988) wurde daher eine Quadraturmethode verwandt, bei der die Quadratursumme für das  $p$ -Integral bei Erreichen einer vorgegebenen relativen Genauigkeit abgebrochen wurde. Dadurch werden unnötige Auswertungen des Integranden vermieden. Bei diesen Arbeiten wurde das  $p$ -Integral als innerstes Integral gewählt. Für stark asymmetrische Ladungsverteilungen, bei denen sich die Exponentialparameter der  $B$ -Funktionen stark unterscheiden, wurde dabei festgestellt, daß die damals verwendeten Quadraturverfahren sehr langsam konvergierten. Dies ist eine Folge der scharfen Spitzen, die für diese Integrationsreihenfolge nicht einfach zu lokalisieren sind.

Ist das  $p$ -Integral außen, kann man die Spitzen gut lokalisieren und effiziente Quadraturregeln für die inneren Parameterintegrale angeben. Der exponentielle Abfall und auch das oszillatorische Verhalten sind auch nach diesen inneren Integrationen noch vorhanden und

bestimmen das Verhalten des Integranden des  $p$ -Integrals. Man kann daher ähnliche Verfahren zur Quadratur verwenden wie bei der anderen Integrationsreihenfolge. Insbesondere kann man die Quadratursumme für das  $p$ -Integral abbrechen, wenn eine bestimmte relative Genauigkeit erreicht ist. Ist man nur an einer bestimmten absoluten Genauigkeit des Gesamtergebnisses für das Integral interessiert, weil man z. B. Beiträge vernachlässigen kann, die kleiner als  $10^{-8}$  sind, so kann man die Quadratursumme auch aufgrund der absoluten Genauigkeit abbrechen. Dies wird im folgenden gezeigt. Außerdem kann man in beiden Fällen Auswertungen des Integranden einsparen, indem man ausnützt, daß für große  $p$  nur die führenden Stellen der inneren Integrale berechnet werden müssen. Hierzu reichen aber Quadraturregeln geringerer Ordnung aus.

An einem einfachen Beispiel soll klargemacht werden, wieso nur die führenden Stellen eine Rolle spielen. Will man die drei Zahlen 0.12345678, 0.0034567890 und 0.000056789012 addieren, wobei man das Ergebnis auf acht Stellen nach dem Komma genau wissen will, so sieht die Rechnung so aus:

$$\begin{array}{r} 0.12345678 \\ 0.00345679 \\ 0.00005679 \\ \hline 0.12697036 \end{array}$$

Bei Summen spielt also nur die absolute Genauigkeit eine Rolle. Von den kleineren Zahlen braucht man nur die führenden Stellen.

Für große  $j$  sind die Stützstellen  $p_j$  groß, die Werte des Integranden also exponentiell klein. Für große  $j$  braucht man also nur die führenden Stellen der inneren Integrale. Die Ordnungen  $n_j$  und  $n'_j$  der Regeln  $S_j$  bzw.  $T_j$  können für große  $j$  also kleiner sein als für kleine  $j$ . Doch wie soll die genaue Abhängigkeit der Ordnungen von  $j$  aussehen?<sup>5</sup> Man muß bei der Antwort auf diese Frage eine Reihe von Punkten berücksichtigen.

Die Regeln  $S_j$  bzw.  $T_j$  müssen berechnet werden. Verwendet man Möbius-Regeln, so braucht man zu deren Berechnung neben geeigneten Regeln zur Wahl von  $\xi$  auch die Gewichte und Abszissen der Gauß-Regeln gleicher Ordnung. Will man diese nicht für jede Stützstelle  $p_j$  neu berechnen, was relativ teuer sein dürfte, muß man eine Anzahl von Gauß-Regeln abspeichern, aus denen dann die Möbius-Regeln je nach Verlauf der Gewichtsfunktion leicht berechnet werden können. Um den Speicherplatz dafür klein zu halten, empfiehlt sich die Einführung einiger Bereiche. Dann kann man für alle  $j$  eines Bereichs jeweils den gleichen Wert von  $n_j$  bzw.  $n'_j$  verwenden. So könnte man beispielsweise  $n_j = 30$  und  $n'_j = 40$  für alle  $j \in \{1, \dots, 20\}$  setzen. Das hieße z. B., daß man in diesem Bereich von  $j$  für die Berechnung

<sup>5</sup> Diese Frage kann man nur aufgrund von Betrachtungen der Zweckmäßigkeit beantworten.

des  $s$ -Integrals jeweils geeignete Quadraturregeln mit 30 Stützstellen verwendet. Handelt es sich dabei um Möbius-Legendre-Regeln, so braucht man für deren Berechnung für alle  $j$  des Bereichs nur die Abszissen und Gewichte einer einzigen Gauß-Legendre-Regel der Ordnung 30 abzuspeichern.

Man könnte die Einteilung dieser Bereiche ein für allemal nach der Größe von  $j$  oder der Größe der Abszissen  $p_j$  vornehmen. Beispielsweise könnte man definieren, daß  $p_j$  im Bereich 1 liegt, falls  $0 < p_j < 10$  gilt. Dies ist aber nicht günstig. Schließlich kommt es nicht auf die Größe von Index oder Abszisse an, sondern auf die Größe des Integranden für den Wert  $p_j$  in Relation zum bisherigen Wert der Quadratursumme für das  $p$ -Integral. Man sollte also am besten relative Genauigkeitsschranken bei der Bereichseinteilung zugrundelegen.

Außerdem ist zu berücksichtigen, daß der Integrand im allgemeinen komplexwertig ist und oszilliert. Für die Bereichseinteilung ist es am einfachsten, neben dem jeweiligen komplexwertigen Integral

$$\int_0^{\infty} f(p) dp \quad (5.2-6)$$

gleichzeitig das Integral

$$\int_0^{\infty} |f(p)| dp \quad (5.2-7)$$

zu betrachten. Bezieht man alle Genauigkeitsschranken auf dieses Integral, hat man keinerlei Probleme mit Rundungsfehlern, da in der entsprechenden Quadratursumme nur positive Terme addiert werden. Numerisch ist der zusätzliche Aufwand sehr gering. Man muß nur einige Male die Beträge komplexer Zahlen ausrechnen und in einem zusätzlichen, reellen Register für die Quadratursumme aufaddieren. Zu beachten ist allerdings noch, daß aufgrund der Oszillationen Nullstellen des Integranden auftauchen können. Diese täuschen numerisch das Erreichen einer bestimmten, relativen Genauigkeit vor, wenn ein Term der Quadratursumme zufällig in der Nähe einer Nullstelle des Integranden ausgewertet wird. Hier kann man sich helfen, indem man fordert, daß das Kriterium für die Bereichswahl bzw. den Abbruch der Quadratursumme dahingehend verschärft wird, daß zwei aufeinanderfolgende Terme kleiner sein müssen als die geforderte Genauigkeitsschranke. Dies verhindert normalerweise den fälschlichen Abbruch der Quadratursumme, da es unwahrscheinlich ist, daß beide Terme gleichzeitig nahe bei einer Nullstelle ausgewertet werden.

Ein Quadraturverfahren für Integrale vom Typ (5.2-1) bzw. (5.2-2), das alle diese Punkte berücksichtigt, kann man folgendermaßen beschreiben: Man lege die Auswertung mit Produktregeln gemäß Gln. (5.2-3) bzw. (5.2-4) zugrunde. Man wähle eine hohe Ordnung  $n$  der Laguerre-Regel ( $n \approx 80 - 100$ ). Man definiere drei  $p$ -Bereiche aufgrund relativer Genauig-

keitsschranken  $\varepsilon_1 > \varepsilon_2 > \varepsilon_3 > 0$ . In jedem Bereich wird die Ordnung der Quadratursummen für die inneren Parameterintegrale konstant gehalten. Beginnend mit kleinen  $p$  im Bereich 1 wird dieser verlassen, wenn für zwei aufeinanderfolgende Werte von  $p$  der Betrag des Terms  $T$  kleiner ist als das Produkt der Summe  $S$  der Beträge der Terme für kleinere  $p$  mit  $\varepsilon_1$ :

$$|T| \leq \varepsilon_1 S. \quad (5.2-8)$$

Nach Verlassen von Bereich 1 befindet man sich in Bereich 2. Ist jetzt

$$|T| \leq \varepsilon_2 S \quad (5.2-9)$$

für zwei aufeinanderfolgende Werte von  $p$  erfüllt, so wird Bereich 2 verlassen und man befindet sich in Bereich 3. Hier prüft man, ob

$$|T| \leq \varepsilon_3 S \quad (5.2-10)$$

für zwei aufeinanderfolgende Werte von  $j$  erfüllt ist. Ist dieses Kriterium erfüllt, wird die gesamte Quadratursumme abgebrochen und ihr derzeitiger Wert als Näherung für das Integral akzeptiert.

Der Übersichtlichkeit halber wird ein Programmausschnitt in FORTRAN präsentiert, der dieses Verfahren implementiert, vorausgesetzt, man hat ein Unterprogramm  $F(P,N)$ , das für gegebenen Wert von  $P$  ( $\cong p_j$ ) den Wert der inneren Integrale mit einer Quadraturregel der Ordnung  $N$  ( $\cong n_j, n'_j$ ) berechnet. Im Programmausschnitt wird vorausgesetzt, daß die Gewichte und Abszissen der Gauß-Laguerre-Regel der Ordnung  $NP$  ( $\cong n$ ) in den eindimensionalen Feldern WP bzw. AP abgespeichert sind. Außerdem gibt es zwei eindimensionale Felder EPS und NAR mit jeweils drei Elementen, in denen die Werte der relativen Genauigkeiten  $\varepsilon_k$  und Ordnungen der inneren Quadraturregeln für die drei Bereiche abgespeichert sind. Die Quadratursumme für das  $p$ -Integral wird in SUM abgespeichert, die Quadratursumme  $S$  für  $|f(p)|$  in ABSSUM. Die Variable IPOLD enthält den Wert der Schleifenvariablen IP, für den das Kriterium zu Bereichseinteilung zuletzt erfüllt war und dient zur Kontrolle, ob das Kriterium tatsächlich für zwei aufeinanderfolgende Werte von  $p$  erfüllt ist. Die Variable EPSABS in Programmzeile 500 ist für die bisher besprochene Variante des Verfahrens einfach gleich Null zu setzen. RESULT schließlich ist das Resultat des Verfahrens.

Wie schon aufgrund der scheinbar unnötig komplizierten Programmzeile 500 im Programmausschnitt zu vermuten ist, gibt es eine Variante des Verfahrens, in der eine absolute Genauigkeitsschranke eine Rolle spielt. Ersetzt man die obigen Gleichungen, die der Bereichsdefinition dienen, durch

$$|T| \leq \max(\varepsilon_{\text{abs}}, \varepsilon_k S) \quad (k = 1, 2, 3), \quad (5.2-11)$$

## Programmausschnitt: Quadraturverfahren

```

SUM      = (0.DO,0.DO)
ABSSUM = 0.DO
IPINIT = 1
DO 1000 NRANGE = 1, 3
  N      = NAR(NRANGE)
  EPSREL = EPS(NRANGE)
  IPOLD  = -1
  DO 1100 IP = IPINIT,NP
    P      = AP(IP)
    TERM   = WP(IP) * F(P,N)
    SUM    = SUM + TERM
    ABSTRM = ABS(TERM)
    ABSSUM = ABSSUM + ABSTRM
C                                     CHECK OF CONVERGENCE CRITERION
500      IF(ABSTRM .LE. MAX(EPSABS, ABSSUM * EPSREL)) THEN
          IF(IPOLD .EQ. IP - 1) THEN
            IPINIT = IP + 1
            GO TO 1000
          ELSE
            IPOLD = IP
          ENDIF
        END IF
1100     CONTINUE
        GO TO 9999
1000 CONTINUE
C
9999 CONTINUE
      RESULT = SUM

```

so wird der Bereich  $k$  zusätzlich verlassen, wenn der Term der Quadratursumme unter eine bestimmte absolute Genauigkeitsschranke  $\epsilon_{\text{abs}}$  fällt. Dies ist besonders sinnvoll, wenn man mit normierten Basisfunktionen arbeitet. Denn dann macht es durchaus Sinn, alle Beiträge zu Integralen zu vernachlässigen, die kleiner als z. B.  $\epsilon_{\text{abs}} = 10^{-8}$  sind. Diese zusätzliche

Abfrage nach der absoluten Genauigkeit führt manchmal zu falschen Resultaten. Dies ist verknüpft mit einem Verschwinden des Integranden bei  $p = 0$ . Eine sichere Art der Anwendung ist nach bisherigen Erfahrungen die, die zusätzliche Abfrage nach der absoluten Genauigkeit nur in den Bereichen 2 und 3 durchzuführen. Dies ist durch einige Programmzeilen mehr sehr leicht zu realisieren.

Der Vorteil des Verfahrens, eine Bereichseinteilung nach relativer und u. U. absoluter Genauigkeit vorzunehmen, ist die Möglichkeit, eine große Anzahl von Auswertungen des Integranden einzusparen. Dies ist besonders wichtig, wenn der Integrand eine komplizierte Funktion ist. Beispiele werden in späteren Kapiteln vorgeführt.

### 5.2.3. Verbindung mit Möbius-Regeln

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie man die Möbius-Regeln aus Abschnitt 5.1 mit den im letzten Abschnitt beschriebenen Quadraturverfahren auf der Grundlage von Laguerre-Regeln verknüpfen kann. Bei der Anwendung dieser Quadraturverfahren auf die mehrdimensionalen Integraldarstellungen für Kernanziehungs- und Zwei-Elektronen-Integrale mit  $B$ -Funktionen tritt ein mehr technisches Problem auf, das hier kurz beschrieben werden soll. Wie im Abschnitt 5.1 gezeigt, hat die jeweils auftretende Gewichtsfunktion (5.1-2) je nach Größe von  $p$  eine oder zwei Maxima. Die Möbius-Regeln aus Abschnitt 5.1 sind aber nur für die Behandlung einer Spitze ausgelegt. Im Falle zweier Spitzen ist die einfachste Verfahrensweise, eine aus zwei Möbius-Regeln gleicher Ordnung zusammengesetzte Quadraturregel zu verwenden. Das ursprüngliche Integrationsintervall wird dabei an der Position des Minimums zwischen den Maxima aufgetrennt in zwei Teilintervalle. Um gleiche Genauigkeit zu erzielen, braucht man dann erfahrungsgemäß insgesamt ca. 50% mehr Stützstellen als für den Fall, daß man eine Möbius-Regel für das ungeteilte Integrationsintervall verwenden kann.

Statt also zu jedem der drei Bereiche der Quadratursumme für das  $p$ -Integral jeweils eine Ordnung für die Quadraturregel der inneren Integrale vorzugeben, muß man durch die oben beschriebene Fallunterscheidung nach der Zahl der Maxima doppelt so viele Ordnungen vorgeben. In Tabelle 5.2.I wird der Zusammenhang zwischen Bereichen der  $p$ -Quadratursumme, vorgegebenen Ordnungen und verwendeten Quadraturregeln zusammengestellt. Da die beiden Parameterintegrale der Integraldarstellung für das Zwei-Elektronen-Integral gleichberechtigt sind, wird in dieser Beschreibung wie auch in den Programmen zur Berechnung der Zwei-Elektronen-Integrale die speicherplatzsparende Vereinfachung vorgenommen, die Ordnungen der einander entsprechenden Quadraturregeln für das  $s$ - und das  $t$ -Integral jeweils gleich zu wählen ( $n_j = n'_j$ ). Für beide Integrale werden aber unterschiedliche Möbius-Transformationen zugelassen. Die Quadraturregeln selbst werden sich also trotz gleicher Ordnung normalerweise erheblich unterscheiden.

Tabelle 5.2.I Quadraturverfahren auf der Grundlage von Laguerre- und Möbius-Regeln

Angegeben sind für die LRM-Methode und die LAM-Methode die Bereiche der Quadratursumme für das  $p$ -Integral, die Ordnungen der Quadraturregeln, die man vorgeben muß, und die Möbius-Regeln, die dann verwendet werden. Im Falle eines Maximums der Gewichtsfunktion (5.1-2) werden Möbius-Regeln der Ordnung  $H_j (\cong n_j, n'_j)$  verwendet. Im Falle zweier Maxima werden zusammengesetzte Möbius-Regeln verwendet ( $2 \times L_j \cong n_j, n'_j$ ). Die Zusammensetzung ist durch „ $\oplus$ “ symbolisiert. Wie durch die unterschiedlichen Werte von  $\xi$  angedeutet, werden verschiedene Möbius-Transformationen verwendet. Die verschiedenen Werte von  $\xi$  werden programmintern bestimmt und brauchen nicht vorgegeben zu werden.

Bereich	Ordnungen	Quadraturregeln		
1	$H_1, L_1$	$M_{H_1}^{(\xi_1)}$	oder	$M_{L_1}^{(\xi'_1)} \oplus M_{L_1}^{(\xi''_1)}$
2	$H_2, L_2$	$M_{H_2}^{(\xi_2)}$	oder	$M_{L_2}^{(\xi'_2)} \oplus M_{L_2}^{(\xi''_2)}$
3	$H_3, L_3$	$M_{H_3}^{(\xi_3)}$	oder	$M_{L_3}^{(\xi'_3)} \oplus M_{L_3}^{(\xi''_3)}$

Programmtechnisch kann man wie folgt vorgehen. Zu vorgegebenem  $p$  löst man die kubische Gleichung (5.1-5) im Intervall  $(0, 1)$ . Man bestimmt so die Zahl und Position der Extrema der Gewichtsfunktion (5.1-2) in diesem Intervall. Hat die Gewichtsfunktion nur ein Maximum in  $(0, 1)$ , so verwendet man Regel  $W''$  zur Wahl von  $\xi$ . Dazu ist eine weitere kubische Gleichung zu lösen. In Anhang F sind dazu weitere Einzelheiten zu finden. Hat die Gewichtsfunktion aber zwei Maxima, so wird das Integrationsintervall an der Position des Minimums aufgetrennt, wie oben erwähnt. Die Wahl des Parameters der Möbius-Transformation erfolgt dann in jedem Teilintervall unabhängig und der Einfachheit halber mit Regel  $W'$ . Diese ist hier genau genug, da zwei Maxima erst für große  $p$  auftreten, wo die Terme der Quadratursumme schon exponentiell klein sind.

Eine Quadraturmethode, die wie oben beschrieben auf einer Gauß-Laguerre-Regel der Ordnung  $N_p$  zur Gewichtsfunktion  $e^{-\rho p}$  beruht, das Kriterium

$$|T| \leq \varepsilon_k S \quad (k = 1, 2, 3) \quad (5.2-12)$$

für die Wahl dreier Bereiche der Quadratursumme des  $p$ -Integrals zugrundelegt und als Quadraturregeln für die inneren Parameterintegrale Möbius-Regeln gemäß Tabelle 5.2.I verwendet, wird im folgenden als

$$\text{LRM } N_p(\rho) \mid H_1, L_1; (\varepsilon_1)H_2, L_2; (\varepsilon_2)H_3, L_3; (\varepsilon_3) \quad (5.2-13)$$

bezeichnet. Dies wird auch abgekürzt zu

$$\text{LRM } N_p(\rho) \mid H_1, L_1; H_2, L_2; H_3, L_3, \quad (5.2-14)$$



wenn aus dem Zusammenhang die relativen Genauigkeitsschranken  $\varepsilon_k$  für  $k = 1, 2, 3$  bekannt sind. Das Akronym „LRM“ steht dabei für die Anfangsbuchstaben von Laguerre, relative Genauigkeit und Möbius.

Wird anstelle von Gl. (5.2-12) das modifizierte Kriterium (5.2-11) verwandt, in dem zusätzlich eine absolute Genauigkeitsschranke  $\varepsilon_{\text{abs}} > 0$  verwandt wird, so lauten die analogen Bezeichnungen

$$\text{LAM } N_p(\rho) \mid \varepsilon_{\text{abs}}; H_1, L_1; (\varepsilon_1)H_2, L_2; (\varepsilon_2)H_3, L_3; (\varepsilon_3) \quad (5.2-15)$$

bzw.

$$\text{LAM } N_p(\rho) \mid H_1, L_1; H_2, L_2; H_3, L_3. \quad (5.2-16)$$

Hier geht es um absolute Genauigkeiten, weshalb auch das Akronym entsprechend geändert ist. Für  $\varepsilon_{\text{abs}} = 0$  gehen die LAM-Verfahren in die entsprechenden LRM-Verfahren über.

Im Falle von Kernanziehungsintegralen haben sich auch etwas andere Quadraturverfahren auf der Grundlage von Laguerre-Regeln in Verbindung mit Möbius-Regeln bewährt. Bei diesen Verfahren ist die  $p$ -Quadratur innen. Die entsprechende Quadratursumme wird abgebrochen, wenn

$$|T| \leq \varepsilon S \quad (5.2-17)$$

gilt, d. h., wenn die Terme  $T$  betragsmäßig kleiner sind als das Produkt aus den aktuellen Werten der Quadratursumme  $S$  selbst mit einer relativen Genauigkeitsschranke  $\varepsilon$ . Für die bei dieser Methode äußere Quadratur des Parameterintegrals wird eine Möbius-Regel verwendet. Deren Parameter wird ähnlich wie bei den LRM- und LAM-Verfahren aufgrund der Gewichtsfunktion (5.1-2) berechnet. Allerdings wird dabei  $p = 0$  gewählt. Es ist einfach zu sehen, daß für  $p = 0$  die Gewichtsfunktion nur ein Maximum hat. Man braucht also nur eine Möbius-Regel für das gesamte Intervall. Man kann – wie in Anhang F beschrieben – Regel W'' für die Wahl des Parameters der Möbius-Transformation verwenden. Verwendet man dabei eine Möbius-Regel der Ordnung  $N_s$  und legt eine Gauß-Laguerre-Regel mit  $N_p$  Stützstellen zur Gewichtsfunktion  $e^{-pp}$  zugrunde, so wird dieses Quadraturverfahren als

$$\text{ML } N_s \mid N_p(\rho); \varepsilon \quad (5.2-18)$$

bzw. abgekürzt als

$$\text{ML } N_s \mid N_p(\rho) \quad (5.2-19)$$

bezeichnet. Das Akronym „ML“ bezieht sich wieder auf Möbius und Laguerre. Die geänderte Integrationsreihenfolge wird ebenfalls dabei angedeutet. Bei dieser Integrationsreihenfolge ist die Einbeziehung absoluter Genauigkeiten in das Abbruchkriterium nicht ganz

einfach, da die Terme der  $p$ -Quadratursumme für verschiedene Werte von  $s$  nicht unmittelbar miteinander verglichen werden können, da sie zumindest noch mit unterschiedlichen Gewichten der Quadraturregel für das Parameterintegral multipliziert werden müssen.

Die Quadraturmethode für das  $p$ -Integral beim ML-Verfahren ist identisch zu der Methode in dem von Grotendorst und Steinborn vorgeschlagenen Verfahren (Grotendorst und Steinborn 1988) für die hier behandelten Integraldarstellungen. Auch bei diesem Verfahren ist die  $p$ -Quadratur innen. Für die Quadratur der äußeren Parameterintegrale wird aber im Gegensatz zum ML-Verfahren eine zusammengesetzte Gauß-Legendre-Regel mit den drei Teilintervallen  $(0, 0.1)$ ,  $(0.1, 0.9)$  und  $(0.9, 1)$  verwendet. Dieses Quadraturverfahren wird im Falle von Kernanziehungsintegralen als (Homeier und Steinborn 1990b)

$$\text{CLL } N_\ell, N_m, N_u \mid N_p(\rho); \varepsilon \quad (5.2-20)$$

bzw. abgekürzt als

$$\text{CLL } N_\ell, N_m, N_u \mid N_p(\rho) \quad (5.2-21)$$

bezeichnet, falls  $N_\ell$  Stützstellen im Teilintervall  $(0, 0.1)$ , dagegen  $N_m$  Stützstellen im Teilintervall  $(0.1, 0.9)$  und  $N_u$  Stützstellen im Teilintervall  $(0.9, 1)$  verwendet werden. Das Akronym „CLL“ bezieht sich auf die englische Bezeichnung „composite Legendre rules“ und auf Laguerre. Die Indizes „ $\ell$ “, „ $m$ “ und „ $u$ “ stehen dabei für „lower“, „middle“ und „upper“. Die Ordnungen für die Teilintervalle müssen bei dieser Methode von Hand gewählt werden. Auf diese Weise ist es dann möglich, durch eine unsymmetrische Wahl der Ordnungen die Spitzen des Integranden, die besonders für stark unterschiedliche Exponentialparameter auch in diesem Falle nach der  $p$ -Integration noch vorhanden sind, näherungsweise zu berücksichtigen.

Ergebnisse numerischer Vergleiche der verschiedenen Verfahren werden in späteren Kapiteln vorgestellt.

## 6. Ein-Elektron-Integrale bei $B$ -Funktionen: Fourier-Transformierte von Produkten zweier $B$ -Funktionen, Überlappungsintegrale und verwandte Integrale

### 6.1. Fourier-Transformierte des Produkts zweier $B$ -Funktionen: Analytische Darstellungen

#### 6.1.1. Definition und allgemeine Eigenschaften

Die Fourier-Transformierte einer Dichte aus zwei Basisfunktionen spielt eine wichtige Rolle im Rahmen der Fourier-Transformationsmethode für die Behandlung von mehrzentrigen Molekülintegralen. Dies wurde in Abschnitt 4.4 gezeigt. Hier soll die Fourier-Transformierte einer Dichte aus zwei  $B$ -Funktionen behandelt werden. Wir verwenden die Definition

$$S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}, \mathbf{p}) = \int e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \left[ B_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r}) \right]^* B_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}) d^3 r \quad (6.1-1)$$

für diesen Integraltyp. Man beachte, daß dies auch in der Nomenklatur von Abschnitt 4.4 als  $S[\Phi_1, \Phi_2](0, \mathbf{R}; \mathbf{p})$  für  $\Phi_1(\mathbf{r}) = B_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r})$  und  $\Phi_2(\mathbf{r}) = B_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r})$  geschrieben werden kann. Die Ergebnisse des Abschnittes 4.4 können demnach übernommen werden. Insbesondere gilt Gleichung (4.4-14) sinngemäß. Demnach kann man eines der beiden Zentren mittels

$$\int e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \left[ B_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \right]^* B_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2) d^3 r = e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_1} S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}_{21}, \mathbf{p}) \quad (6.1-2)$$

wegtransformieren. Diese Gleichung zeigt, daß bis auf einen trivialen Faktor in Gestalt einer ebenen Welle die Fourier-Transformierte einer zweizentrigten Dichte nur vom Verbindungsvektor  $\mathbf{R}_{21} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1$  der beiden Zentren abhängt.

In diesem Abschnitt werden wir zunächst eine sehr einfache und relativ kurze Herleitung der eindimensionalen Integraldarstellung von Trivedi und Steinborn für die Fourier-Transformierte eines ein- oder zweizentrigten Produktes zweier  $B$ -Funktionen im Rahmen der Fourier-Transformationsmethode geben. Diese Integraldarstellung ist für das Verständnis späterer Abschnitte sehr wichtig. Nach der Herleitung der Integraldarstellung von Trivedi und Steinborn wird eine verwandte Darstellung der Fourier-Transformierten einer Dichte zweier  $B$ -Funktionen mittels unendlicher Reihen angegeben. Im Anschluß wird eine andere Integraldarstellung unter Verwendung der Ergebnisse von Abschnitt 3.5.2 hergeleitet. Gegen Schluß werden Integraldarstellungen und analytische Darstellungen für die Fourier-Transformierte einer einzentrigten Dichte zweier  $B$ -Funktionen behandelt.

### 6.1.2. Die Integraldarstellung von Trivedi und Steinborn

Für die Herleitung der Integraldarstellung von Trivedi und Steinborn, die man als (Trivedi und Steinborn 1983, S. 674, Gl. (2.31a)-(2.31d))

$$\begin{aligned}
 S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}, \mathbf{p}) &= (4\pi)^3 (2\ell_1 + 1)!! (2\ell_2 + 1)!! \alpha^{2n_1 + \ell_1 - 1} \beta^{2n_2 + \ell_2 - 1} \frac{(n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 1)!}{(n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \\
 &\times \sum_{\ell'_1=0}^{\ell_1} \sum_{m'_1} \frac{\langle \ell_1 m_1 | \ell'_1 m'_1 | \ell_1 - \ell'_1 m_1 - m'_1 \rangle}{[2(\ell_1 - \ell'_1) + 1]!! (2\ell'_1 + 1)!!} [\mathcal{Y}_{\ell_1 - \ell'_1}^{m_1 - m'_1}(\mathbf{i}\mathbf{p})]^* \\
 &\times \sum_{\ell'_2=0}^{\ell_2} \sum_{m'_2} \frac{\langle \ell_2 m_2 | \ell'_2 m'_2 | \ell_2 - \ell'_2 m_2 - m'_2 \rangle}{[2(\ell_2 - \ell'_2) + 1]!! (2\ell'_2 + 1)!!} \mathcal{Y}_{\ell_2 - \ell'_2}^{m_2 - m'_2}(-\mathbf{i}\mathbf{p}) \\
 &\times (-1)^{\ell'_2} \sum_{\ell_{12}=\ell_{12}^{\min}}^{\ell_{12}^{\max}} \binom{2}{\ell_{12}} \langle \ell'_2 m'_2 | \ell'_1 m'_1 | \ell_{12} m'_2 - m'_1 \rangle \sum_{j=0}^{\Delta \ell_{12}} (-1)^j \binom{\Delta \ell_{12}}{j} \\
 &\times \int_0^1 \frac{(1-t)^{n_1 + \ell_1 + \ell_2 - \ell'_2} t^{n_2 + \ell_2 + \ell_1 - \ell'_1}}{[\gamma(\alpha, \beta, t, \mathbf{p})]^{2(n_1 + \ell_1) + 2(n_2 + \ell_2) - \ell'_1 - \ell'_2 + 1}} \\
 &\times e^{-i(1-t)\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}} B_{1+n_1+\ell_1+n_2+\ell_2-\ell_{12}-j, \ell_{12}}^{m'_2 - m'_1}(\gamma(\alpha, \beta, t, \mathbf{p}), \mathbf{R}) dt
 \end{aligned} \tag{6.1-3}$$

mit (Homeier und Steinborn 1990b, Gl. (30))

$$\gamma(x, y, s, q) = \sqrt{(1-s)x^2 + sy^2 + s(1-s)q^2} \tag{6.1-4}$$

schreiben kann, gehen wir aus von der Impulsraumdarstellung (4.4-18) für die Fourier-Transformierte einer Dichte zweier Basisfunktionen. Verwendet man nun die Darstellung (3.4-52) für die Fourier-Transformierte einer  $B$ -Funktion, so erhält man sofort

$$\begin{aligned}
 S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}, \mathbf{p}) &= \int e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} [\bar{B}_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{q} - \mathbf{p})]^* \bar{B}_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{q}) d^3 q \\
 &= \frac{2}{\pi} \alpha^{2n_1 + \ell_1 - 1} \beta^{2n_2 + \ell_2 - 1} \int e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \frac{[\mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1}(-i(\mathbf{q} - \mathbf{p}))]^* \mathcal{Y}_{\ell_2}^{m_2}(-i\mathbf{q})}{[\alpha^2 + (\mathbf{q} - \mathbf{p})^2]^{n_1 + \ell_1 + 1} [\beta^2 + q^2]^{n_2 + \ell_2 + 1}} d^3 q.
 \end{aligned} \tag{6.1-5}$$

Die Darstellung (Homeier und Steinborn 1990b, Gl. (33))

$$S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \mathbf{q}, \mathbf{R}) = \frac{2}{\pi} \alpha^{2n_1 + \ell_1 + 2n_2 + \ell_2 - 2} \int \frac{[\mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1}(-i\mathbf{q})]^* \mathcal{Y}_{\ell_2}^{m_2}(-i\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}}}{[\alpha^2 + q^2]^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 2}} d^3 q \tag{6.1-6}$$

für das Überlappungsintegral mit gleichen Exponentialparametern folgt sofort. Diese Darstellung wird gleich benötigt werden und ist deshalb festzuhalten. Vergleicht man die beiden

Darstellungen, so fällt auf, daß man nach Verwendung des Additionstheorems (B.3-4) der regulären Kugelfunktionen die Integration in der Darstellung für die Fourier-Transformierte der Dichte ausführen könnte, wenn statt zweier Faktoren im Nenner ein einziger von ähnlicher Struktur stünde. Dies kann man unter Verwendung der verallgemeinerten Feynman-Identität (Feynman 1949; Joachain 1975, S. 678, Gl. (D.3))

$$\frac{1}{a^{j+1}b^{k+1}} = \frac{(j+k+1)!}{j!k!} \int_0^1 \frac{(1-t)^j t^k}{[(1-t)a + tb]^{j+k+2}} dt, \quad (6.1-7)$$

erreichen. Formt man damit den Nenner in Gl. (6.1-5) um, so erhält man nach Umkehr der Integrationsreihenfolge

$$S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}, \mathbf{p}) = \frac{2}{\pi} \alpha^{2n_1 + \ell_1 - 1} \beta^{2n_2 + \ell_2 - 1} \frac{(n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 1)!}{(n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \int_0^1 (1-t)^{n_1 + \ell_1} t^{n_2 + \ell_2} \\ \times \int e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \frac{[\mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1}(-i(\mathbf{q} - \mathbf{p}))]^* \mathcal{Y}_{\ell_2}^{m_2}(-i\mathbf{q})}{[(1-t)\alpha^2 + t\beta^2 + (1-t)(\mathbf{q} - \mathbf{p})^2 + tq^2]^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 2}} d^3 q dt. \quad (6.1-8)$$

Transformiert man nun die Variablen gemäß  $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{q} + (1-t)\mathbf{p}$ , so erhält man die Beziehung

$$S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}, \mathbf{p}) = \frac{2}{\pi} \alpha^{2n_1 + \ell_1 - 1} \beta^{2n_2 + \ell_2 - 1} \frac{(n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 1)!}{(n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \int_0^1 (1-t)^{n_1 + \ell_1} t^{n_2 + \ell_2} \\ \times e^{-i(1-t)\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}} \int e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \frac{[\mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1}(-i(\mathbf{q} - t\mathbf{p}))]^* \mathcal{Y}_{\ell_2}^{m_2}(-i(\mathbf{q} + (1-t)\mathbf{p}))}{[(1-t)\alpha^2 + t\beta^2 + t(1-t)p^2 + q^2]^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 2}} d^3 q dt. \quad (6.1-9)$$

Jetzt muß man noch zweimal das Additionstheorem (B.3-4) verwenden, um die Struktur des Zählers dem in Gl. (6.1-6) anzugleichen.

$$S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}, \mathbf{p}) \\ = \frac{2}{\pi} \alpha^{2n_1 + \ell_1 - 1} \beta^{2n_2 + \ell_2 - 1} \frac{(n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 1)!}{(n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \int_0^1 (1-t)^{n_1 + \ell_1} t^{n_2 + \ell_2} e^{-i(1-t)\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}} \\ \times 4\pi \sum_{\ell'_1=0}^{\ell_1} \sum_{m'_1=\max(-\ell'_1, m_1 - \ell_1 + \ell'_1)}^{\min(\ell'_1, m_1 + \ell_1 - \ell'_1)} G(\ell_1 m_1 | \ell'_1 m'_1) [\mathcal{Y}_{\ell_1 - \ell'_1}^{m_1 - m'_1}(it\mathbf{p})]^* \\ \times 4\pi \sum_{\ell'_2=0}^{\ell_2} \sum_{m'_2=\max(-\ell'_2, m_2 - \ell_2 + \ell'_2)}^{\min(\ell'_2, m_2 + \ell_2 - \ell'_2)} G(\ell_2 m_2 | \ell'_2 m'_2) \mathcal{Y}_{\ell_2 - \ell'_2}^{m_2 - m'_2}(-i(1-t)\mathbf{p}) \\ \times \int e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \frac{[\mathcal{Y}_{\ell'_1}^{m'_1}(-i\mathbf{q})]^* \mathcal{Y}_{\ell'_2}^{m'_2}(-i\mathbf{q})}{[(1-t)\alpha^2 + t\beta^2 + t(1-t)p^2 + q^2]^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 2}} d^3 q dt \quad (6.1-10)$$

Jetzt kann man mit Gl. (6.1-6) die Integration über  $\mathbf{q}$  ausführen. Man erhält die sehr kompakte Beziehung

$$\begin{aligned}
 & S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}, \mathbf{p}) \\
 &= (4\pi)^2 \alpha^{2n_1 + \ell_1 - 1} \beta^{2n_2 + \ell_2 - 1} \frac{(n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 1)!}{(n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \int_0^1 \frac{(1-t)^{n_1 + \ell_1} t^{n_2 + \ell_2} e^{-i(1-t)\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}}}{[\gamma(\alpha, \beta, t, p)]^{2(n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2) + 1}} \\
 &\times \sum_{\ell'_1=0}^{\ell_1} \sum_{m'_1=\max(-\ell'_1, m_1 - \ell_1 + \ell'_1)}^{\min(\ell'_1, m_1 + \ell_1 - \ell'_1)} C(\ell_1 m_1 | \ell'_1 m'_1) [\mathcal{Y}_{\ell_1 - \ell'_1}^{m_1 - m'_1}(i t \mathbf{p})]^* \\
 &\times \sum_{\ell'_2=0}^{\ell_2} \sum_{m'_2=\max(-\ell'_2, m_2 - \ell_2 + \ell'_2)}^{\min(\ell'_2, m_2 + \ell_2 - \ell'_2)} C(\ell_2 m_2 | \ell'_2 m'_2) \mathcal{Y}_{\ell_2 - \ell'_2}^{m_2 - m'_2}(-i(1-t)\mathbf{p}) \\
 &\times [\gamma(\alpha, \beta, t, p)]^{\ell'_1 + \ell'_2 + 3} S_{n_1 + \ell_1 - \ell'_1, \ell'_1, m'_1}^{n_2 + \ell_2 - \ell'_2, \ell'_2, m'_2}(\gamma(\alpha, \beta, t, p), \gamma(\alpha, \beta, t, p), \mathbf{R}) dt.
 \end{aligned} \tag{6.1-11}$$

Man beachte, daß hier eine Gewichtsfunktion vom Typ (5.1-2) auftritt, so daß diese Integraldarstellung die Struktur der Gleichung (5.1-1) besitzt. Um das einzusehen, braucht man nur die Definition (6.1-4) zu verwenden. Man erkennt dann, daß die Gewichtsfunktion  $w(t; n_1 + \ell_1, n_2 + \ell_2, \alpha, \beta, p)$  auftritt.

Die eindimensionale Integraldarstellung (6.1-11) ist zur Integraldarstellung von Trivedi und Steinborn äquivalent. Um das zu sehen, muß man nur das Faltungstheorem (3.4-44) für das Überlappungsintegral zweier  $B$ -Funktionen mit gleichen Exponentialparametern sowie die Definition (2.2-32) des modifizierten Gaunt-Koeffizienten verwenden. Man erhält so die eindimensionale Integraldarstellung (6.1-3) von Trivedi und Steinborn. Man beachte, daß das Faltungstheorem (3.4-44) für gleiche Exponentialparameter  $\alpha$  einen Term  $\alpha^{-3}$  enthält. Hieraus erhellt, daß die Verteilung der Faktoren  $\gamma(\alpha, \beta, t, p)$  in Gl. (6.1-11) auf Gewichtsfunktion und Vorfaktor des Überlappungsintegrals sinnvoll ist.

Die kompakte Schreibweise (6.1-11) der Integraldarstellung von Trivedi und Steinborn zeigt, daß man die Fourier-Transformierte als Integral über Überlappungsintegrale mit gleichen,  $p$ -abhängigen Exponentialparametern auffassen kann, die durch Drehimpulssummen gekoppelt sind. Bemerkenswert ist auch, daß die gesamte Abhängigkeit von den Winkeln des Vektors  $\mathbf{p}$  in Kugelfunktionen und einer ebenen Welle steckt. Das bedeutet, daß man eine Entwicklung nach Kugel- bzw. Kugelflächenfunktionen zu diesen Winkeln unter Verwendung der Rayleigh-Entwicklung (B.1-4) bzw. (B.3-5) und der Kopplungsregel (B.3-3) der Kugelfunktionen leicht herleiten kann. Für diese Partialwellenzerlegung sei auf die Literatur verwiesen (Trivedi und Steinborn 1983).

## 8.1.3. Reihendarstellung

Neben der Integraldarstellung von Trivedi und Steinborn ist eine Darstellung der Fourier-Transformierten als unendliche Reihe unter Verwendung der konfluenten hypergeometrischen Funktion  $\Phi_D^{(3)}(a, b_1, b_2; c; x, y, z)$  aus Gl. (2.2-11) bekannt. Es gilt (Grotendorst 1985, S. 61, Gl. (4.1-33); Grotendorst und Steinborn 1985, S. 215, Gl. (B9))<sup>1</sup>

$$\begin{aligned}
 S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}, \mathbf{p}) &= (4\pi)^2 \frac{\alpha^{2n_1 + \ell_1 - 1} \beta^{2n_2 + \ell_2 - 1}}{\delta^{2(n_1 + n_2 + \ell_1 + \ell_2 - 1)}} e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}} \\
 &\times \sum_{\ell'_1=0}^{\ell_1} \sum_{m'_1} G(\ell_1 m_1 | \ell'_1 m'_1) [\mathcal{Y}_{\ell'_1 - \ell'_1}^{m_1 - m'_1}(i\mathbf{p})]^* \sum_{\ell'_2=0}^{\ell_2} \sum_{m'_2} G(\ell_2 m_2 | \ell'_2 m'_2) \mathcal{Y}_{\ell'_2 - \ell'_2}^{m_2 - m'_2}(-i\mathbf{p}) \\
 &\times \frac{(n_2 + \ell_2 + 1)_{\ell_1 - \ell'_1} (n_1 + \ell_1 + 1)_{\ell_2 - \ell'_2} \delta^{\ell'_1 + \ell'_2}}{(n_1 + n_2 + \ell_1 + \ell_2 + 2)_{\ell_1 - \ell'_1 + \ell_2 - \ell'_2}} \\
 &\times \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(n_1 + n_2 + \ell_1 + \ell_2 + 2)_j}{j!} \left[ \frac{p^2 + 2(\beta^2 - \alpha^2)}{p^2 + 2(\beta^2 + \alpha^2)} \right]^j S_{n_1 + \ell_1 - \ell'_1 + j, \ell'_1, m'_1}^{n_2 + \ell_2 - \ell'_2, \ell'_2, m'_2}(\delta, \delta, \mathbf{R}) \\
 &\times \Phi_D^{(3)}(n_2 + \ell_2 + \ell_1 - \ell'_1 + 1, -j, -j; n_1 + n_2 + 2(\ell_1 + \ell_2) - (\ell'_1 + \ell'_2) + 2; \\
 &\quad 2, \frac{2p^2}{p^2 + 2(\beta^2 - \alpha^2)}, i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}).
 \end{aligned} \tag{6.1-12}$$

Hier gilt  $\delta = \gamma(\alpha, \beta, 1/2, p)$ . Diese Reihendarstellung kann man unter Verwendung des Multiplikationstheorems (3.4-24) der  $B$ -Funktionen herleiten (Grotendorst und Steinborn 1985, Appendix B).

Diese Reihendarstellung hat allerdings den Nachteil, daß man eine Partialwellenzerlegung nicht zwanglos durchführen kann. Integration über die Winkel von  $\mathbf{p}$  ist demnach schwierig. Außerdem enthält die konfluente hypergeometrische Funktion  $\Phi_D^{(3)}$  in dieser Darstellung ein rein imaginäres Argument. Es ist demnach nicht klar, ob bei der Auswertung dieser konfluenten Funktion über die definierende Darstellung (2.2-11) die numerische Stabilität gewahrt ist.

Für analytische Zwecke jedoch ist diese Reihendarstellung wichtig, wie wir noch sehen werden.

<sup>1</sup> Diese Gleichungen enthalten einige Fehler.

## 6.1.4. Eine neue Integraldarstellung

Soweit wurden bekannte Darstellungen für die Fourier-Transformierte einer zweizentrierten Dichte von  $B$ -Funktionen behandelt. Es wird jetzt eine neue Integraldarstellung hergeleitet.

Durch Fourier-Transformation der Darstellung (3.5-12) erhält man nach Vertauschung der Integrationsreihenfolge und der Koordinatentransformation  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathcal{R}_{21}(t)$  die Beziehung

$$\begin{aligned} \int e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \left[ B_{n_1, \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \right]^* B_{n_2, \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2) d^3r &= \frac{4(2\pi)^{3/2} \alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_2}}{2^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \\ &\times \int_0^1 t^{n_1 - 3/2} (1-t)^{n_2 - 3/2} \sum_{\ell'_1, m'_1} G(\ell_1 m_1 | \ell'_1 m'_1) \sum_{\ell'_2, m'_2} G(\ell_2 m_2 | \ell'_2 m'_2) \\ &\times \left[ \mathcal{Y}_{\ell_1 - \ell'_1}^{m_1 - m'_1}(\mathcal{R}_{21}(t) - \mathbf{R}_1) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell_2 - \ell'_2}^{m_2 - m'_2}(\mathcal{R}_{21}(t) - \mathbf{R}_2) \\ &\times \sum_{\ell = \ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \ell'_2 m'_2 | \ell'_1 m'_1 | \ell m'_2 - m'_1 \rangle e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathcal{R}_{21}(t)} \\ &\times \int e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} r^{2\Delta\ell} \mathcal{Y}_{\ell}^{m'_2 - m'_1}(\mathbf{r}) \hat{k}_{n_1 + n_2 - 1} \left( \sqrt{\left( \frac{\alpha^2}{t} + \frac{\beta^2}{1-t} \right) r^2 + \frac{\alpha^2 \beta^2 R_{21}^2}{\alpha^2(1-t) + \beta^2 t}} \right) d^3r dt. \end{aligned} \quad (6.1-13)$$

Wegen  $\mathcal{R}_{21}(t)$  vergleiche man Gl. (3.5-13). Das Integral über  $\mathbf{r}$  in Gl. (6.1-13) kann man ausführen unter Verwendung von Gl. (A.2-29). Es ergibt sich nach einigen Umformungen

$$\begin{aligned} \int e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \left[ B_{n_1, \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \right]^* B_{n_2, \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2) d^3r &= \frac{4(2\pi)^3 \alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_2}}{2^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \\ &\times \int_0^1 t^{n_1} (1-t)^{n_2} e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathcal{R}_{21}(t)} \sum_{\ell'_1, m'_1} G(\ell_1 m_1 | \ell'_1 m'_1) \sum_{\ell'_2, m'_2} G(\ell_2 m_2 | \ell'_2 m'_2) \\ &\times \left[ \mathcal{Y}_{\ell_1 - \ell'_1}^{m_1 - m'_1}(\mathcal{R}_{21}(t) - \mathbf{R}_1) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell_2 - \ell'_2}^{m_2 - m'_2}(\mathcal{R}_{21}(t) - \mathbf{R}_2) \\ &\times \sum_{\ell = \ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \ell'_2 m'_2 | \ell'_1 m'_1 | \ell m'_2 - m'_1 \rangle (t(1-t))^{\ell + \Delta\ell} \mathcal{Y}_{\ell}^{m'_2 - m'_1}(-i\mathbf{p}) \\ &\times \sum_{j=0}^{\Delta\ell} (-1)^j \binom{\Delta\ell}{j} \left( \frac{\alpha^2 \beta^2 R_{21}^2}{\alpha^2(1-t) + \beta^2 t} \right)^{\Delta\ell - j} \sum_{k=0}^j 2^k \binom{j}{k} (-n_1 - n_2 - j + 1)_k \\ &\times \frac{(\alpha^2(1-t) + \beta^2 t)^{n_1 + n_2 - 1 + 2j - k - \Delta\ell}}{[\gamma(\alpha, \beta, t, p)]^{2n_1 + 2n_2 + 4j - 2k + 2\ell + 1}} \hat{k}_{n_1 + n_2 + 2j - k + \ell + 1/2} \left( \frac{\alpha\beta\gamma(\alpha, \beta, t, p)R_{21}}{\alpha^2(1-t) + \beta^2 t} \right) dt. \end{aligned} \quad (6.1-14)$$



Im Spezialfalle  $\alpha = \beta$  gibt es bei Verwendung von (6.1-11) kaum nennenswerte Vereinfachungen. Die Darstellung (6.1-14) dagegen vereinfacht sich zu

$$\begin{aligned}
 & \int e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \left[ B_{n_1, \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \right]^* B_{n_2, \ell_2}^{m_2}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2) d^3r = \frac{4(2\pi)^3 \alpha^{\ell_1 + \ell_2}}{2^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \\
 & \times \int_0^1 t^{n_1} (1-t)^{n_2} e^{-i\mathbf{p} \cdot [(1-t)\mathbf{R}_1 + t\mathbf{R}_2]} \sum_{\ell'_1, m'_1} G(\ell_1 m_1 | \ell'_1 m'_1) \sum_{\ell'_2, m'_2} G(\ell_2 m_2 | \ell'_2 m'_2) \\
 & \times \left[ \mathcal{Y}_{\ell_1 - \ell'_1}^{m_1 - m'_1}(t\mathbf{R}_{21}) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell_2 - \ell'_2}^{m_2 - m'_2}(-(1-t)\mathbf{R}_{21}) \\
 & \times \sum_{\ell = \ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{\ell} (\ell'_2 m'_2 | \ell'_1 m'_1 | \ell m'_2 - m'_1) (t(1-t))^{\ell + \Delta\ell} \mathcal{Y}_{\ell}^{m'_2 - m'_1}(-i\mathbf{p}) \\
 & \times \sum_{j=0}^{\Delta\ell} (-1)^j \binom{\Delta\ell}{j} (\alpha^2 R_{21}^2)^{\Delta\ell - j} \sum_{k=0}^j 2^k \binom{j}{k} (-n_1 - n_2 - j + 1)_k \alpha^{2(n_1 + n_2 - 1 + 2j - k - \Delta\ell)} \\
 & \times \frac{\widehat{k}_{n_1 + n_2 + 2j - k + \ell + 1/2} \left( R_{21} (\alpha^2 + t(1-t)p^2)^{1/2} \right)}{[(\alpha^2 + t(1-t)p^2)^{1/2}]^{2n_1 + 2n_2 + 4j - 2k + 2\ell + 1}} dt.
 \end{aligned} \tag{6.1-15}$$

Die Integraldarstellung (6.1-14) ist nicht sehr verschieden von der Integraldarstellung von Trivedi und Steinborn. Die Struktur der Drehimpulssummen ist etwas anders, die Abhängigkeit von der Integrationsvariable  $t$  etwas komplizierter.

### 6.1.5. Darstellungen für den einzentrigen Fall

Im folgenden werden Darstellungen für die Fourier-Transformierte eines einzentrigen Produktes von  $B$ -Funktionen angegeben. In diesem Fall kann man selbstverständlich auch die Integraldarstellung von Trivedi und Steinborn verwenden. Geht man von der kompakten Darstellung (6.1-11) aus, so erhält man

$$\begin{aligned}
 & S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{0}, \mathbf{p}) \\
 & = (4\pi)^2 \alpha^{2n_1 + \ell_1 - 1} \beta^{2n_2 + \ell_2 - 1} \frac{(n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 1)!}{(n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \int_0^1 \frac{(1-t)^{n_1 + \ell_1} t^{n_2 + \ell_2}}{[\gamma(\alpha, \beta, t, p)]^{2(n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2) + 1}} \\
 & \times \sum_{\ell'_1, m'_1} G(\ell_1 m_1 | \ell'_1 m'_1) [\mathcal{Y}_{\ell_1 - \ell'_1}^{m_1 - m'_1}(it\mathbf{p})]^* \sum_{\ell'_2, m'_2} G(\ell_2 m_2 | \ell'_2 m'_2) \mathcal{Y}_{\ell_2 - \ell'_2}^{m_2 - m'_2}(-i(1-t)\mathbf{p}) \\
 & \times [\gamma(\alpha, \beta, t, p)]^{\ell'_1 + \ell'_2 + 3} S_{n_1 + \ell_1 - \ell'_1, \ell'_1, m'_1}^{n_2 + \ell_2 - \ell'_2, \ell'_2, m'_2}(\gamma(\alpha, \beta, t, p), \gamma(\alpha, \beta, t, p), \mathbf{0}) dt.
 \end{aligned} \tag{6.1-16}$$

Diese Beziehung kann man noch vereinfachen durch die Verwendung der sehr einfachen Beziehung (Weniger 1982, S. 80, Gl. (5.1-13))

$$S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \alpha, 0) = \delta_{\ell_1, \ell_2} \delta_{m_1, m_2} \frac{(1/2)_{n_1+n_2+\ell_1} (1/2)_{\ell_1+1}}{\alpha^3 (n_1+n_2+2\ell_1+1)!} \quad (6.1-17)$$

für das einzentrige Überlappungsintegral zweier  $B$ -Funktionen mit gleichen Exponentialparametern. Insbesondere vereinfacht sich die Struktur der Drehimpulssummen. Man erhält

$$\begin{aligned} S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, 0, p) &= \frac{(4\pi)^2 \alpha^{2n_1+\ell_1-1} \beta^{2n_2+\ell_2-1}}{(n_1+\ell_1)! (n_2+\ell_2)!} \int_0^1 (1-t)^{n_1+\ell_1} t^{n_2+\ell_2} \\ &\times \sum_{\ell'=0}^{\min(\ell_1, \ell_2)} \frac{(1/2)_{n_1+\ell_1+n_2+\ell_2-\ell'} (1/2)_{\ell'+1}}{[\gamma(\alpha, \beta, t, p)]^{2(n_1+\ell_1+n_2+\ell_2-\ell')+1}} (-ip)^{\ell_1+\ell_2-2\ell'} t^{\ell_1-\ell'} (1-t)^{\ell_2-\ell'} \quad (6.1-18) \\ &\times \sum_{m'} G(\ell_1 m_1 | \ell' m') G(\ell_2 m_2 | \ell' m') [Y_{\ell_1-\ell'}^{m_1-m'}(p/p)]^* Y_{\ell_2-\ell'}^{m_2-m'}(p/p) dt. \end{aligned}$$

Es gibt auch analytische Darstellungen für die Fourier-Transformierte eines einzentrigen Produktes zweier  $B$ -Funktionen. Diese erhält man am einfachsten, indem man die Darstellungen aus Abschnitt 3.5.1 für einzentrige Produkte zweier  $B$ -Funktionen der Fourier-Transformation unterwirft. Bekannt ist von den im folgenden angegebenen Darstellungen nur eine zu Gl. (6.1-20) analoge Darstellung (Grotendorst 1985, S. 177, Gl. (7.1-7)<sup>2</sup>) Diese Gleichung beruht auf Gl. (3.5-2). Durch Fourier-Transformation folgt zunächst

$$\begin{aligned} S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, 0, p) &= (2\pi)^{3/2} \frac{2^{3-2n_1-2n_2}}{(n_1+\ell_1)! (n_2+\ell_2)!} \frac{\alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_2}}{(\alpha+\beta)^{\ell_1+\ell_2}} \\ &\times \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m_2 - m_1 \rangle \sum_{s=0}^{n_1+n_2-2} \left( \frac{4\alpha}{\alpha+\beta} \right)^s \sum_{j=0}^{\Delta \ell} (-1)^j \binom{\Delta \ell}{j} (\Delta \ell + s - j + 3/2)_j \\ &\times (\ell_1 + \ell_2 + s - j + 1)! \bar{B}_{\ell_1+\ell_2-\ell+s-j+1, \ell}^{m_2-m_1}(\alpha+\beta, p) \sum_{t=0}^{s+1} (s+2)_t \binom{s+1}{t} \left( \frac{-\alpha}{\alpha+\beta} \right)^t \\ &\times \sum_{q=\max(0, s+t-n_1+1)}^{\min(s+t, n_2-1)} \frac{(2n_1-s-t+q-2)! (2n_2-q-2)!}{(s+t-q)! (n_1-s-t+q-1)! (n_2-q-1)! q!} \left( \frac{\beta}{\alpha} \right)^q. \quad (6.1-19) \end{aligned}$$

<sup>2</sup> Diese Gleichung enthält einige Fehler. Die innerste Summe mit Laufvariable  $p$  muß den Faktor  $(\beta/\alpha)^p$  statt  $(\alpha/\beta)^p$  enthalten. Im Vorfaktor muß  $1/(2\pi^2)$  durch  $4\pi$  ersetzt werden. In der Summe über  $j$  muß es  $[1+p^2/(\alpha+\beta)^2]^j$  heißen.

Einsetzen der expliziten Darstellung (3.4-52) für die Fourier-Transformierte einer  $B$ -Funktion liefert nach wenigen Schritten die Beziehung

$$\begin{aligned}
 S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{0}, \mathbf{p}) &= 4\pi \frac{2^{3-2n_1-2n_2}}{(n_1 + \ell_1)!(n_2 + \ell_2)!} \frac{\alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_2} (\alpha + \beta)^{\ell_1 + \ell_2 + 1}}{[(\alpha + \beta)^2 + p^2]^{\ell_1 + \ell_2 + 2}} \\
 &\times \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{\ell} (\alpha + \beta)^{-\ell} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m_2 - m_1 \rangle \mathcal{Y}_{\ell}^{m_2 - m_1}(-i\mathbf{p}) \sum_{s=0}^{n_1 + n_2 - 2} \left[ \frac{4\alpha(\alpha + \beta)}{(\alpha + \beta)^2 + p^2} \right]^s \\
 &\times \sum_{j=0}^{\Delta \ell} (-1)^j \binom{\Delta \ell}{j} (\Delta \ell + s - j + 3/2)_j (\ell_1 + \ell_2 + s - j + 1)! \left[ \frac{(\alpha + \beta)^2 + p^2}{(\alpha + \beta)^2} \right]^j \\
 &\times \sum_{t=0}^{s+1} (s+2)_t \binom{s+1}{t} \left( \frac{-\alpha}{\alpha + \beta} \right)^t \\
 &\times \sum_{q=\max(0, s+t-n_1+1)}^{\min(s+t, n_2-1)} \frac{(2n_1 - s - t + q - 2)!(2n_2 - q - 2)!}{(s + t - q)!(n_1 - s - t + q - 1)!(n_2 - q - 1)!} \left( \frac{\beta}{\alpha} \right)^q.
 \end{aligned} \tag{6.1-20}$$

Diese Darstellung enthält fünf endliche Summen und ist dementsprechend kompliziert zu programmieren. Kann man angepaßte Quadraturformeln verwenden, so dürfte die eindimensionale Integraldarstellung ein effizienterer Weg sein, die Fourier-Transformierte einer einzentrigen Dichte zu berechnen.

Äquivalent zu Gl. (6.1-20) ist die mit Gl. (3.5-1) gewonnene Beziehung

$$\begin{aligned}
 S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{0}, \mathbf{p}) &= (2\pi)^{3/2} \frac{\alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_2}}{(\alpha + \beta)^{\ell_1 + \ell_2}} [2^{n_1 + n_2} (n_1 + \ell_1)!(n_2 + \ell_2)!]^{-1} \\
 &\times \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m_2 - m_1 \rangle (\alpha + \beta)^{\ell} \sum_{j=0}^{n_1 + n_2 - 2} 2^{j+1} (j + 1 + \ell_1 + \ell_2)! \\
 &\times C_j^{n_1-1, n_2-1}(\alpha, \beta) \sum_{k=0}^{\Delta \ell} \frac{(-\Delta \ell)_k (-j - \Delta \ell - 1/2)_k}{k! (-j - 1 - 2\Delta \ell - \ell)_k} \bar{B}_{j+1+2\Delta \ell-k, \ell}^{m_2-m_1}(\alpha + \beta, \mathbf{p}).
 \end{aligned} \tag{6.1-21}$$

Diese Gleichung macht Gebrauch von bestimmten Koeffizienten  $\mathcal{C}$ , die in Gl. (3.3-1b) definiert sind.

Wie in Abschnitt 3.5.1 gezeigt wurde, gibt es Darstellungen für einzentrige Dichten zweier  $B$ -Funktionen, die weniger innere Summen enthalten als Gl. (3.5-2). Hierzu gehören die Beziehungen (3.5-5), (3.5-6), (3.5-8) und (3.5-9).

Aus Gl. (3.5-5) erhält man durch Fourier-Transformation die Darstellung

$$\begin{aligned}
 S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, 0, \mathbf{p}) &= (2\pi)^{3/2} \frac{\alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_2}}{2^{n_1+n_2} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \\
 &\times \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m_2 - m_1 \rangle (\alpha + \beta)^{-\ell_2 \Delta \ell + \ell + 1} \\
 &\times \sum_{j=0}^{n_1+n_2+\Delta \ell-2} C_j^{n_1-1, n_2-1, \Delta \ell}(\alpha, \beta) 2^j (j + \Delta \ell + \ell + 1)! \bar{B}_{j+\Delta \ell+1, \ell}^{m_2-m_1}(\alpha + \beta, \mathbf{p}).
 \end{aligned} \tag{6.1-22}$$

Die hier auftretenden Koeffizienten  $C$  sind in Gl. (3.3-13) definiert. Verwendet man diese Definition und Gl. (3.3-1c), so folgt die Beziehung

$$\begin{aligned}
 S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, 0, \mathbf{p}) &= (2\pi)^{3/2} \frac{\alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_2}}{(\alpha + \beta)^{\ell_1 + \ell_2} 2^{n_1+2n_2-2} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \\
 &\times \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m_2 - m_1 \rangle 2^{\ell+1} (-1)^{\Delta \ell} \\
 &\times \sum_{j=0}^{n_1+n_2+\Delta \ell-2} (-4)^j (j + \Delta \ell + \ell + 1)! \bar{B}_{j+\Delta \ell+1, \ell}^{m_2-m_1}(\alpha + \beta, \mathbf{p}) \\
 &\times \sum_{k=\max(0, j-\Delta \ell)}^{\min(n_1+n_2-2, 2j+1)} \frac{(k + 2\Delta \ell + 1)!}{(k + \Delta \ell - j)! (2j + 1 - k)!} \left[ \frac{-\alpha}{\alpha + \beta} \right]^k \\
 &\times \sum_{a=\max(0, k-n_1+1)}^{\min(k, n_2-1)} \frac{(2n_1 - 2 - k + a)! (2n_2 - 2 - a)!}{a! (k - a)! (n_1 - 1 - k + a)! (n_2 - 1 - a)!} (\beta/\alpha)^a.
 \end{aligned} \tag{6.1-23}$$

Diese erhält man auch durch Fourier-Transformation aus Gl. (3.5-6). Man sieht, daß in diesem Falle nur vier innere Summen auftreten.

Die letzte Gleichung ist äquivalent zu der folgenden, sich aus Gl. (3.5-9) ergebenden Gleichung

$$\begin{aligned}
 S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, 0, \mathbf{p}) &= (2\pi)^{3/2} \frac{(1/2)_{n_1-1} (1/2)_{n_2-1}}{2^{\ell_1+\ell_2+2} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \sum_{j=0}^{n_1-1} \frac{2^j (1 - n_1)_j}{j! (2 - 2n_1)_j} \sum_{k=0}^{n_2-1} \frac{2^k (1 - n_2)_k}{k! (2 - 2n_2)_k} \\
 &\times \frac{\alpha^{j+\ell_1} \beta^{k+\ell_2}}{(\alpha + \beta)^{j+\ell_1+k+\ell_2}} \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m_2 - m_1 \rangle (j + k + 2\Delta \ell + 1)! \\
 &\times \sum_{a=\lfloor (j+k+2\Delta \ell+2)/2 \rfloor}^{j+k+2\Delta \ell+1} \frac{(-1)^{j+k+1-a} 2^{2a+\ell-j-k-2\Delta \ell-1} (a + \ell)!}{(2a - j - k - 2\Delta \ell - 1)! (j + k + 2\Delta \ell + 1 - a)!} \bar{B}_{a, \ell}^{m_2-m_1}(\alpha + \beta, \mathbf{p}).
 \end{aligned} \tag{6.1-24}$$

Auch hier treten vier innere Summen auf, die wie im obigen Falle alle endlich sind.

Bei Vergleich mit Gl. (3.4-62) erkennt man, daß die letzte Summe in der letzten Gleichung die Fourier-Transformierte einer Slater-Funktion repräsentiert. Man erhält so die sehr flexible Darstellung

$$S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, 0, p) = (2\pi)^{3/2} \frac{(1/2)_{n_1-1} (1/2)_{n_2-1}}{2^{\ell_1+\ell_2+2} (n_1+\ell_1)! (n_2+\ell_2)!} \sum_{j=0}^{n_1-1} \frac{2^j (1-n_1)_j}{j! (2-2n_1)_j} \sum_{k=0}^{n_2-1} \frac{2^k (1-n_2)_k}{k! (2-2n_2)_k} \\ \times \frac{\alpha^{j+\ell_1} \beta^{k+\ell_2}}{(\alpha+\beta)^{j+\ell_1+k+\ell_2}} \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m_2 - m_1 \rangle \bar{\chi}_{j+\ell_1+k+\ell_2+1, \ell}^{m_2-m_1}(\alpha+\beta, p). \quad (6.1-25)$$

Diese Gleichung ergibt sich selbstverständlich auch durch Fourier-Transformation der Darstellung (3.5-8). Die Beziehung (6.1-25) ist flexibel, denn sie läßt dem Anwender noch die Wahl, welche der vielen verschiedenen Darstellungen der Fourier-Transformierten einer Slater-Funktion eingesetzt wird. Neben der Darstellung (3.4-69) gibt es ja noch eine ganze Reihe anderer Darstellungen, wie in Abschnitt 3.4.9 erwähnt.

Welche der letzten vier Beziehungen für die Fourier-Transformierte einer einzentrigen Dichte zweier  $B$ -Funktionen für numerische Zwecke am günstigsten ist, ist *a priori* nicht zu entscheiden. Kann man aber durch Wahl einer geeigneten Darstellung der Fourier-Transformierten der Slater-Funktionen die innerste Summe in Gl. (6.1-25) numerisch stabil ausrechnen, so dürfte auch die Auswertung der beiden äußeren Summen in dieser Gleichung keine Probleme numerischer Stabilität aufwerfen, da die Koeffizienten in beiden Summen positiv sind. Summen mit positiven Koeffizienten sind nämlich erfahrungsgemäß numerisch meistens gutartig.

## 6.2. Überlappungsintegrale: Analytische Darstellungen

### 6.2.1. Definition und allgemeine Eigenschaften

In diesem Abschnitt werden einige bekannte und einige neue Darstellungen für das Überlappungsintegral

$$S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = \int \left[ B_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r}) \right]^* B_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}) d^3 r \quad (6.2-1)$$

zweier  $B$ -Funktionen zusammengestellt. Ganz bewußt werden nicht alle bekannten Darstellungen angeführt, sondern wichtige und bewährte. Denn gerade das Überlappungsintegral

ist besonders gut untersucht. Eine vollständige Aufzählung aller Darstellungen würde daher den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Ein Schwerpunkt in diesem Abschnitt sind wieder Integraldarstellungen für diesen Typ von Molekülintegralen. Dies insbesondere, weil diese den neuen numerischen Verfahren auf der Grundlage von Möbius-Transformationen zugänglich sind, die in Abschnitt 5.1 eingeführt wurden.

Zunächst sei bemerkt, daß man gültige Darstellungen für das Überlappungsintegral bekommt, wenn man in den in Abschnitt 6.1.1 angegebenen Darstellungen für die Fourier-Transformierte eines Produktes zweier  $B$ -Funktionen jeweils  $\mathbf{p} = 0$  setzt. Dies beruht auf dem Zusammenhang

$$S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}, 0) \quad (6.2-2)$$

zwischen beiden Integraltypen. Es ergeben sich dabei im allgemeinen Vereinfachungen.

Sofort aus der Definition des Überlappungsintegrals folgt durch eine Koordinatentransformation  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}$  die Beziehung

$$S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = \left[ S_{n_2 \ell_2 m_2}^{n_1 \ell_1 m_1}(\beta, \alpha, -\mathbf{R}) \right]^* \quad (6.2-3)$$

Im folgenden werden zunächst Darstellungen für einzentrigte Überlappungsintegrale angegeben. Im Anschluß daran wird der zweizentrigte Fall behandelt.

### 6.2.2. Darstellungen für den einzentrigten Fall

Im Falle gleicher Exponentialparameter gilt im einzentrigten Fall die einfache Gleichung (Weniger 1982, S. 80, Gl. (5.1-13))

$$S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \alpha, 0) = \delta_{\ell_1, \ell_2} \delta_{m_1, m_2} \frac{(1/2)_{n_1+n_2+\ell_1} (1/2)_{\ell_1+1}}{\alpha^3 (n_1+n_2+2\ell_1+1)!}, \quad (6.2-4)$$

die weiter oben schon verwandt wurde.

Im Falle ungleicher Exponentialparameter folgt aus Gl. (6.1-18) die Integraldarstellung

$$S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, 0) = \delta_{\ell_1, \ell_2} \delta_{m_1, m_2} \frac{\alpha^{2n_1+\ell_1-1} \beta^{2n_2+\ell_1-1} (1/2)_{n_1+\ell_1+n_2} (1/2)_{\ell_1+1}}{(n_1+\ell_1)! (n_2+\ell_1)!} \times \int_0^1 \frac{(1-t)^{n_1+\ell_1} t^{n_2+\ell_1}}{[\alpha^2(1-t) + \beta^2 t]^{n_1+\ell_1+n_2+1/2}} dt. \quad (6.2-5)$$

Unter Verwendung der Integraldarstellung (MOS, S. 54)

$${}_2F_1(a, b; c; z) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(b)\Gamma(c-b)} \int_0^1 t^{b-1} (1-t)^{c-b-1} (1-zt)^{-a} dt \quad (6.2-6)$$

kann man das Integral ausführen und erhält

$$S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, 0) = \delta_{\ell_1, \ell_2} \delta_{m_1, m_2} \frac{(\beta/\alpha)^{2n_2 + \ell_1 - 1} (1/2)_{n_1 + \ell_1 + n_2} (1/2)_{\ell_1 + 1}}{\alpha^3 (n_1 + n_2 + 2\ell_1 + 1)!} \times {}_2F_1(n_1 + n_2 + \ell_1 + 1/2, n_2 + \ell_1 + 1; n_1 + n_2 + 2\ell_1 + 2; 1 - \beta^2/\alpha^2). \quad (6.2-7)$$

Diese Beziehung wurde auf anderem Wege schon früher hergeleitet (Weniger 1982, S. 79, Gl. (5.1-9)). Unter Verwendung der Symmetrierelation (6.2-3) kann man sofort eine weitere Darstellung angeben, bei der überall auf der rechten Seite  $\alpha$  und  $\beta$  sowie die Indizes 1 und 2 jeweils ausgetauscht sind (Weniger 1982, S. 80, Gl. (5.1-11)). Für  $\alpha = \beta$  folgt aus Gl. (6.2-7) übrigens die Beziehung (6.2-4).

Neben der obigen Integraldarstellung und den Darstellungen als unendliche Reihen gibt es eine ganze Reihe von analytischen Darstellungen mittels endlicher Summen für das einzentrige Überlappungsintegral. Beispiele findet man leicht, indem man in den Darstellungen (6.1-21), (6.1-22), (6.1-23) oder (6.1-24) jeweils die aus der Fourier-Darstellung (3.4-52) der  $B$ -Funktion sofort folgende Gleichung

$$\bar{B}_{n, \ell}^m(\alpha, 0) = \delta_{\ell, 0} \delta_{m, 0} (2\pi^2)^{-1/2} \alpha^{-3} \quad (6.2-8)$$

verwendet. Man beachte, daß die rechte Seite dieser Beziehung von  $n$  unabhängig ist. Verwendet man in analoger Weise die Gleichung

$$\bar{\chi}_{n, \ell}^m(\alpha, 0) = \delta_{\ell, 0} \delta_{m, 0} (2\pi^2)^{-1/2} \alpha^{-3} (n+1)! \quad (6.2-9)$$

in Verbindung mit der Darstellung (6.1-25), so erhält man sehr einfach die Beziehung (Weniger 1982, S. 94, (5.2-5))

$$S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, 0) = \delta_{\ell_1, \ell_2} \delta_{m_1, m_2} \frac{(1/2)_{n_1 - 1} (1/2)_{n_2 - 1}}{4^{\ell_1 + 1} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_1)!} \times \sum_{j=0}^{n_1 - 1} \frac{2^j (1 - n_1)_j}{j! (2 - 2n_1)_j} \sum_{k=0}^{n_2 - 1} \frac{2^k (1 - n_2)_k}{k! (2 - 2n_2)_k} \frac{\alpha^{j + \ell_1} \beta^{k + \ell_1}}{(\alpha + \beta)^{j + k + 2\ell_1 + 3}} (j + k + 2\ell_1 + 2)!. \quad (6.2-10)$$

Durch Ersetzen jeweils einer der beiden Summen durch eine abbrechende hypergeometrische Funktion  ${}_2F_1$  erhält man die beiden Darstellungen (Weniger 1982, S. 94f, Gln. (5.2-6), (5.2-7))

$$S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, 0) = \delta_{\ell_1, \ell_2} \delta_{m_1, m_2} \frac{(1/2)_{n_1 - 1} (1/2)_{n_2 - 1}}{4^{\ell_1 + 1} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_1)!} \frac{\alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_1}}{(\alpha + \beta)^{2\ell_1 + 3}} \times$$

$$\times \sum_{j=0}^{n_1-1} \frac{(j+2\ell_1+2)!(1-n_1)_j}{j!(2-2n_1)_j} \left[ \frac{2\alpha}{\alpha+\beta} \right]^j {}_2F_1(2\ell_1+j+3, 1-n_2; 2-2n_2; 2\beta/(\alpha+\beta)), \quad (6.2-11a)$$

$$S_{n_1\ell_1m_1}^{n_2\ell_2m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{0}) = \delta_{\ell_1, \ell_2} \delta_{m_1, m_2} \frac{(1/2)_{n_1-1} (1/2)_{n_2-1}}{4^{\ell_1+1} (n_1+\ell_1)! (n_2+\ell_1)!} \frac{\alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_1}}{(\alpha+\beta)^{2\ell_1+3}} \\ \times \sum_{k=0}^{n_2-1} \frac{(k+2\ell_1+2)!(1-n_2)_k}{k!(2-2n_2)_k} \left[ \frac{2\beta}{\alpha+\beta} \right]^k {}_2F_1(2\ell_1+k+3, 1-n_1; 2-2n_1; 2\alpha/(\alpha+\beta)). \quad (6.2-11b)$$

Diese beiden Darstellungen sind äquivalent zu weiteren, in der Literatur angegebenen Darstellungen (Weniger 1982, S. 96, Gl. (5.2-13), (5.2-14)). Die in diesen Gleichungen auftretenden hypergeometrischen Funktionen kann man rekursiv berechnen (MOS, S. 46; Weniger 1982, S. 95, Gl. (5.2-10), S. 96, Gl. (5.2-11), (5.2-12)). Damit die entsprechende Rekursion stabil ist, sollte man Gl. (6.2-11a) für  $\alpha \leq \beta$ , Gl. (6.2-11b) dagegen für  $\beta \leq \alpha$  verwenden. Numerischen Ergebnisse zeigen, daß man mit den Darstellungen (6.2-11) einzentrige Überlappungsintegrale sehr schnell und genau berechnen kann (Weniger 1982, Tabellen (5.3), (5.4)).

### 6.2.3. Darstellungen für den zweizentrigten Fall

Wir kommen jetzt zu Darstellungen für zweizentrige Überlappungsintegrale. Zunächst wird der Fall gleicher Exponentialparameter behandelt.

Hier ist zunächst das Faltungstheorem (Filter und Steinborn 1978b, S. 3, Gl. (4.3); Weniger und Steinborn 1983a, S. 6127, Gl. (4.28))

$$S_{n_1\ell_1m_1}^{n_2\ell_2m_2}(\alpha, \alpha, \mathbf{R}) = (-1)^{\ell_2} \frac{4\pi}{\alpha^3} \sum_{\ell=\ell^{\min}}^{\ell^{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m_2 - m_1 \rangle \\ \times \sum_{j=0}^{\Delta\ell} (-1)^j \binom{\Delta\ell}{j} B_{1+n_1+n_2+2\Delta\ell-j, \ell}^{m_2-m_1}(\alpha, \mathbf{R}) \quad (6.2-12)$$

für das Überlappungsintegral zweier anisotroper  $B$ -Funktionen mit gleichen Exponentialparametern zu nennen.

Dieser Integraltyp ist sehr wichtig für die Praxis. Denn viele andere Molekülintegrale mit  $B$ -Funktionen kann man als Integrale oder unendliche Reihen über solche einfachen Überlappungsintegrale schreiben.



Es soll im folgenden daher eine andere Darstellung für diesen Integraltyp im Rahmen der Bessel-Transformationsmethode hergeleitet werden. Ausgangspunkt ist die eindimensionale Integraldarstellung (3.5-11). Man setzt dort  $\beta = \alpha$ ,  $\mathbf{R}_1 = \mathbf{0}$  und  $\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}$  und integriert über  $r$ . Nach Vertauschung der Integrationsreihenfolge kann man dann im Integral über  $r$  die Koordinatentransformation  $r \rightarrow r + t\mathbf{R}$  ausführen. Man erhält die Gleichung

$$\begin{aligned}
 S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \alpha, \mathbf{R}) &= \frac{(4\pi)^2 \alpha^{\ell_1 + \ell_2}}{(2\pi)^{1/2} 2^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \int_0^1 t^{n_1 - 3/2} (1 - t)^{n_2 - 3/2} \\
 &\times \sum_{\ell'_1, m'_1} G(\ell_1 m_1 | \ell'_1 m'_1) \left[ \mathcal{Y}_{\ell_1 - \ell'_1}^{m_1 - m'_1}(t\mathbf{R}) \right]^* \sum_{\ell'_2, m'_2} G(\ell_2 m_2 | \ell'_2 m'_2) \mathcal{Y}_{\ell_2 - \ell'_2}^{m_2 - m'_2}(-(1 - t)\mathbf{R}) \\
 &\times \int \left[ \mathcal{Y}_{\ell'_1}^{m'_1}(r) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell'_2}^{m'_2}(r) \widehat{k}_{n_1 + n_2 - 1} \left( \alpha \sqrt{\left( \frac{1}{t} + \frac{1}{1 - t} \right) r^2 + R^2} \right) d^3 r dt.
 \end{aligned} \tag{6.2-13}$$

Die Winkelintegrationen im Integral über  $r$  kann man sofort ausführen aufgrund der Orthonormalität der Kugelflächenfunktionen. Im verbleibenden Radialintegral kann man die Substitution  $r = x\sqrt{t(1 - t)}$  vornehmen. Dann erhält man

$$\begin{aligned}
 S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \alpha, \mathbf{R}) &= \frac{(4\pi)^2 \alpha^{\ell_1 + \ell_2}}{(2\pi)^{1/2} 2^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \\
 &\times \sum_{\ell', m'} G(\ell_1 m_1 | \ell' m') G(\ell_2 m_2 | \ell' m') \left[ \mathcal{Y}_{\ell_1 - \ell'}^{m_1 - m'}(\mathbf{R}) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell_2 - \ell'}^{m_2 - m'}(-\mathbf{R}) \\
 &\times \int_0^1 t^{n_1 + \ell_1} (1 - t)^{n_2 + \ell_2} dt \int_0^\infty x^{2\ell' + 2} \widehat{k}_{n_1 + n_2 - 1} \left( \alpha \sqrt{x^2 + R^2} \right) dx.
 \end{aligned} \tag{6.2-14}$$

Man sieht, daß die Integrationen separiert werden können. Die Integration über  $t$  kann man z. B. sofort ausführen, wenn man in der verallgemeinerten Feynman-Identität  $a = b = 1$  setzt. Man erhält so

$$\int_0^1 (1 - t)^j t^k dt = \frac{j! k!}{(j + k + 1)!}. \tag{6.2-15}$$

Alternativ kann man dieses Integral natürlich auch als Beta-Funktion erkennen (siehe Gl. (2.2-6) und MOS, S. 7).

Die Integration über  $x$  kann man mit den Ergebnissen aus Anhang G ausführen. Es gilt

$$\int_0^\infty x^{2\ell' + 2} \widehat{k}_{n_1 + n_2 - 1} \left( \alpha \sqrt{x^2 + R^2} \right) dx = \alpha^{-2\ell' - 3} (2\pi)^{1/2} 2^{\ell'} (1/2)_{\ell' + 1} \widehat{k}_{n_1 + n_2 + \ell' + 1/2}(\alpha R). \tag{6.2-16}$$

Insgesamt erhält man

$$\begin{aligned}
 S_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}(\alpha, \alpha, \mathbf{R}) &= \frac{(4\pi)^2 (-1)^{\ell_2}}{2^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2} (n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 1)! \alpha^3} \\
 &\times \sum_{\ell' = 0}^{\min(\ell_1, \ell_2)} (-2)^{\ell'} (1/2)^{\ell' + 1} \widehat{k}_{n_1 + n_2 + \ell' + 1/2}(\alpha R) \\
 &\times \sum_{m'} G(\ell_1, m_1 | \ell' m') \left[ \mathcal{Y}_{\ell_1 - \ell'}^{m_1 - m'}(\alpha \mathbf{R}) \right]^* G(\ell_2, m_2 | \ell' m') \mathcal{Y}_{\ell_2 - \ell'}^{m_2 - m'}(\alpha \mathbf{R}).
 \end{aligned} \tag{6.2-17}$$

Die Summe über  $m'$  läuft dabei zwischen Grenzen

$$\begin{aligned}
 m'_{\min} &= \max(-\ell', m_1 - \ell_1 + \ell', m_2 - \ell_2 + \ell') = \ell' - \min(2\ell', \ell_1 - m_1, \ell_2 - m_2), \\
 m'_{\max} &= \min(\ell', m_1 + \ell_1 - \ell', m_2 + \ell_2 - \ell') = -\ell' + \min(2\ell', \ell_1 + m_1, \ell_2 + m_2),
 \end{aligned} \tag{6.2-18}$$

wie man mit Gl. (B.3-4) unschwer sieht.

Es soll noch ein Multiplikationstheorem für Überlappungsintegrale mit gleichen Exponentialparametern angegeben werden. Es gilt

$$\begin{aligned}
 S_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}(\alpha, \alpha, \mathbf{R}) &= (\alpha/\beta)^{2n_1 + \ell_1 + 2n_2 + \ell_2 - 2} \\
 &\times \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 2)_j}{j!} \left[ \frac{\beta^2 - \alpha^2}{\beta^2} \right]^j S_{n_1 + j, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}(\beta, \beta, \mathbf{R}).
 \end{aligned} \tag{6.2-19}$$

Am einfachsten sieht man das ein, indem man in Gl. (6.1-6) die Taylor-Entwicklung (Weniger *et al.* 1986b, S. 3693, Gl. (4.7))

$$(\alpha^2 + q^2)^{-n} = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(n)_j}{j!} \frac{(\beta^2 - \alpha^2)^j}{(\beta^2 + q^2)^{j+n}} \tag{6.2-20}$$

einsetzt, die für alle  $q \in \mathbb{R}$  gleichmäßig und absolut konvergiert, falls  $0 < \alpha < 2^{1/2}\beta$  gilt (Weniger *et al.* 1986b, S. 3693)<sup>3</sup>. Vertauschung von Integration und Summation ist in diesem Falle legitim und führt sofort auf das angegebene Multiplikationstheorem für das Überlappungsintegral. Es folgt, daß die Reihe im Multiplikationstheorem konvergiert, falls  $0 < \alpha < 2^{1/2}\beta$  gilt.

<sup>3</sup> Aufgrund des Quotientenkriteriums konvergiert diese Reihe für alle  $q \in \mathbb{R}$  absolut und gleichmäßig, falls  $|1 - \alpha^2/\beta^2| < 1$  erfüllt ist.

Im Anschluß werden zweizentrig Überlappungsintegrale mit verschiedenen Exponentialparametern behandelt.

Für  $p = 0$  folgt aus Gl. (6.1-9)

$$S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}, \mathbf{0}) = \frac{2}{\pi} \alpha^{2n_1 + \ell_1 - 1} \beta^{2n_2 + \ell_2 - 1} \frac{(n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 1)!}{(n_1 + \ell_1)!(n_2 + \ell_2)!} \\ \times \int_0^1 (1-t)^{n_1 + \ell_1} t^{n_2 + \ell_2} \left[ \int e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \frac{[\mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1}(-i\mathbf{q})]^* \mathcal{Y}_{\ell_2}^{m_2}(-i\mathbf{q})}{((1-t)\alpha^2 + t\beta^2 + q^2)^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 2}} d^3q \right] dt. \quad (6.2-21)$$

Mit

$$\gamma(\alpha, \beta, t, p) = ((1-t)\alpha^2 + t\beta^2 + t(1-t)p^2)^{1/2}, \quad (6.2-22) \\ \delta(\alpha, \beta, t) = \gamma(\alpha, \beta, t, 0) = ((1-t)\alpha^2 + t\beta^2)^{1/2}$$

ergibt sich unter Verwendung von Gl. (6.1-6) die eindimensionale Integraldarstellung (Trivedi und Steinborn 1983; Bhattacharya und Dhabal 1986; Weniger und Steinborn 1988)

$$S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) \\ = \alpha^{2n_1 + \ell_1 - 1} \beta^{2n_2 + \ell_2 - 1} \frac{(n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 1)!}{(n_1 + \ell_1)!(n_2 + \ell_2)!} \\ \times \int_0^1 \frac{(1-t)^{n_1 + \ell_1} t^{n_2 + \ell_2}}{[\delta(\alpha, \beta, t)]^{2n_1 + \ell_1 + 2n_2 + \ell_2 - 2}} S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\delta(\alpha, \beta, t), \delta(\alpha, \beta, t), \mathbf{R}) dt. \quad (6.2-23)$$

Die numerischen Eigenschaften dieser Integraldarstellung werden später noch genau untersucht.

Bekannt ist ferner die Jacobi-Polynom-Darstellung (Filter und Steinborn 1978b, S. 4, Gln. (4.6) und (4.7))

$$S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \sum_{j=0}^{(2)} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m_2 - m_1 \rangle \\ \times \left[ \sum_{j=0}^{n_1 + \ell_1} C_{\ell_2 \ell_1 \ell}^{n_2 m_1 j}(\beta, \alpha) B_{j-\ell, \ell}^{m_2 - m_1}(\alpha, \mathbf{R}) + \sum_{j=0}^{n_2 + \ell_2} C_{\ell_1 \ell_2 \ell}^{n_1 m_2 j}(\alpha, \beta) B_{j-\ell, \ell}^{m_2 - m_1}(\beta, \mathbf{R}) \right], \quad (6.2-24a)$$

$$C_{\lambda_1 \lambda_2 \ell}^{\nu_1 \nu_2 t}(\alpha, \beta) = 4\pi \alpha^{-3} (-1)^{\nu_2 + \lambda_2 + t} (\beta/\alpha)^{\lambda_1} \\ \times [1 - (\beta/\alpha)^2]^{-\nu_1 - \lambda_1 - 1} P_{\nu_2 + \lambda_2 - t}^{(-\nu_2 - \Delta\lambda_1 + t, \nu_1 + \Delta\lambda_2)} \left( \frac{\alpha^2 + \beta^2}{\alpha^2 - \beta^2} \right), \quad (6.2-24b)$$

$$\Delta\lambda_1 = (\lambda_2 + \ell - \lambda_1)/2, \quad \Delta\lambda_2 = (\lambda_1 + \ell - \lambda_2)/2, \quad (6.2-24c)$$

für das Überlappingsintegral. Diese kann man im Rahmen der Fourier-Transformationsmethode relativ einfach herleiten (Weniger *et al.* 1986b). Man spezialisiert dazu Gleichung (6.1-5) auf den Wert  $\mathbf{p} = \mathbf{0}$  und verwendet eine Partialbruchzerlegung des Nenners. Aus dieser Herleitung wird auch klar, daß die Jacobi-Polynom-Darstellung in der obigen Form um einige Distributionen mit Träger  $\mathbf{R} = \mathbf{0}$  ergänzt werden muß, wenn man die Darstellung in Integralen verwenden will. Für die numerische Auswertung für  $\mathbf{R} \neq \mathbf{0}$  spielen diese Anteile keine Rolle. Für eine genauere Diskussion sei auf die Literatur verwiesen (Weniger *et al.* 1986b, S. 3696).

Einfache Darstellungen durch unendliche Reihen ergeben sich direkt aus dem Multiplikationstheorem (3.4-24) der  $B$ -Funktionen (Filter und Steinborn 1978b, S. 4, (4.9); Weniger und Steinborn 1983b, S. 28, Gln. (6.9) und (6.10)<sup>4</sup>)

$$S_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = (\alpha/\beta)^{2n_1 + \ell_1 - 1} \sum_{j=0}^{\infty} \binom{n_1 + \ell_1 + j}{j} (1 - (\alpha/\beta)^2)^j S_{n_1+j, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}(\beta, \beta, \mathbf{R}) \quad (6.2-25a)$$

$$= (\beta/\alpha)^{2n_2 + \ell_2 - 1} \sum_{j=0}^{\infty} \binom{n_2 + \ell_2 + j}{j} (1 - (\beta/\alpha)^2)^j S_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2+j, \ell_2, m_2}(\alpha, \alpha, \mathbf{R}). \quad (6.2-25b)$$

Die unendliche Reihe (6.2-25a) konvergiert dabei für  $|1 - (\alpha/\beta)^2| < 1$ , die analoge Reihe (6.2-25b) dagegen für  $|1 - (\beta/\alpha)^2| < 1$ . Diese Darstellungen kann man auch im Rahmen der Fourier-Transformationsmethode herleiten (Weniger *et al.* 1986b, S. 3696, Gln. (5.7), (5.8)), indem man eine Taylor-Entwicklung für einen der beiden Nenner in der auf  $\mathbf{p} = \mathbf{0}$  spezialisierten Gleichung (6.1-5) verwendet.

Aus Gleichung (6.1-12) ergibt sich für  $\mathbf{p} = \mathbf{0}$

$$\begin{aligned} S_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) &= \frac{\alpha^{2n_1 + \ell_1 - 1} \beta^{2n_2 + \ell_2 - 1}}{\delta^{2(n_1 + n_2) + \ell_1 + \ell_2 - 2}} \\ &\times \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(n_1 + n_2 + \ell_1 + \ell_2 + 2)_j}{j!} \left[ \frac{\beta^2 - \alpha^2}{\beta^2 + \alpha^2} \right]^j S_{n_1+j, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}(\delta, \delta, \mathbf{R}) \\ &\times \Phi_D^{(3)}(n_2 + \ell_2 + 1, -j, -j; n_1 + n_2 + \ell_1 + \ell_2 + 2; 2, 0, 0). \end{aligned} \quad (6.2-26)$$

Sofort aus den Definitionen (2.2-9) und (2.2-11) der beiden hypergeometrischen Funktionen folgt jedoch

$$\Phi_D^{(3)}(a, b_1, b_2; c; x, 0, 0) = {}_2F_1(a, b_1; c; x). \quad (6.2-27)$$

<sup>4</sup> Die beiden Formeln enthalten je einen Druckfehler: Die unteren Indizes der Überlappingsintegrale mit gleichem Exponentialparameter müssen jeweils mit  $\ell_1 m_1$  enden.

Damit ergibt sich die Reihendarstellung (Weniger *et al.* 1986b, S. 3697, Gl. (5.9))

$$\begin{aligned}
 S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) &= \frac{\alpha^{2n_1 + \ell_1 - 1} \beta^{2n_2 + \ell_2 - 1}}{[(\alpha^2 + \beta^2)/2]^{n_1 + n_2 + (\ell_1 + \ell_2)/2 - 1}} \\
 &\times \sum_{j=0}^{\infty} {}_2F_1(-j, n_1 + \ell_1 + 1; n_1 + n_2 + \ell_1 + \ell_2 + 2; 2) \\
 &\times \frac{(n_1 + n_2 + \ell_1 + \ell_2 + 2)_j}{j!} \left[ \frac{\alpha^2 - \beta^2}{\alpha^2 + \beta^2} \right]^j S_{n_1 + j \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}([(\alpha^2 + \beta^2)/2]^{1/2}, [(\alpha^2 + \beta^2)/2]^{1/2}, \mathbf{R}).
 \end{aligned} \quad (6.2-28)$$

Diese Darstellung kann man im Rahmen der Fourier-Transformationsmethode auch etwas anders herleiten (Weniger *et al.* 1986b). Ausgangspunkt ist wieder Gleichung (6.1-5) für  $\mathbf{p} = 0$ . Sodann verwendet man eine Taylor-Entwicklung für beide Nenner gemeinsam (Weniger *et al.* 1986b, S. 3694, Gl. (4.18)).

Ausgehend von Gl. (3.5-11) kann man noch eine Integraldarstellung für das Überlappungsintegral mit verschiedenen Exponentialparametern herleiten. Integriert man diese Beziehung über  $\mathbf{r}$ , vertauscht die Integrationsreihenfolge und transformiert die Koordinaten gemäß  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathcal{R}_{21}(t)$ , so kann man aufgrund der Orthonormalität der Kugelflächenfunktionen die Winkelintegrationen sofort ausführen. Man erhält

$$\begin{aligned}
 \int d^3r \left[ B_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \right]^* B_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2) &= \frac{(4\pi)^2 \alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_2}}{(2\pi)^{1/2} 2^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \\
 &\times \int_0^1 t^{n_1 - 3/2} (1-t)^{n_2 - 3/2} \sum_{\ell', m'} G(\ell_1 m_1 | \ell' m') G(\ell_2 m_2 | \ell' m') \\
 &\times \left[ \mathcal{Y}_{\ell_1 - \ell'}^{m_1 - m'}(\mathcal{R}_{21}(t) - \mathbf{R}_1) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell_2 - \ell'}^{m_2 - m'}(\mathcal{R}_{21}(t) - \mathbf{R}_2) \\
 &\times \int_0^\infty dr r^{2+2\ell'} \widehat{k}_{n_1 + n_2 - 1} \left( \sqrt{\left( \frac{\alpha^2}{t} + \frac{\beta^2}{1-t} \right) r^2 + \frac{\alpha^2 \beta^2}{\alpha^2(1-t) + \beta^2 t}} R_{21}^2 \right) dt.
 \end{aligned} \quad (6.2-29)$$

Das verbleibende Radialintegral kann man mit Gl. (6.2-16) ausführen. Es ergibt sich

$$\begin{aligned}
 S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) &= \frac{(-1)^{\ell_2} (4\pi)^2 \alpha^{2\ell_2 + \ell_1} \beta^{2\ell_1 + \ell_2}}{2^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \int_0^1 \frac{t^{n_1 + \ell_1} (1-t)^{n_2 + \ell_2}}{(\alpha^2(1-t) + \beta^2 t)^{\ell_1 + \ell_2 + 3/2}} \\
 &\times \sum_{\ell'=0}^{\min(\ell_1, \ell_2)} (-2)^{\ell'} (1/2)_{\ell'+1} \left( \frac{\alpha^2(1-t) + \beta^2 t}{\alpha^2 \beta^2} \right)^{\ell'} \widehat{k}_{n_1 + n_2 + \ell' + 1/2} \left( \frac{\alpha \beta R}{\sqrt{\alpha^2(1-t) + \beta^2 t}} \right) \times
 \end{aligned}$$

$$\times \sum_{m'} G(\ell_1 m_1 | \ell' m') \left[ \mathcal{Y}_{\ell_1 - \ell'}^{m_1 - m'}(\mathbf{R}) \right]^* G(\ell_2 m_2 | \ell' m') \mathcal{Y}_{\ell_2 - \ell'}^{m_2 - m'}(\mathbf{R}) dt. \quad (6.2-30)$$

Die Grenzen der Summe über  $m'$  sind auch hier durch Gl. (6.2-18) gegeben. Diese Integraldarstellung ist der Darstellung (6.2-23) in ihrer Komplexität ebenbürtig. Bemerkenswerterweise ist sie auch der Darstellung (6.1-18) für die Fourier-Transformierte einer einzentrigen Dichte von  $B$ -Funktionen in ihrer Struktur sehr ähnlich.

### 6.3. Verwandte Integrale: Analytische Darstellungen

#### 6.3.1. Matrixelemente der kinetischen Energie

Im Rahmen von Rechnungen im Rahmen eines LCAO-MO-Ansatzes mit einer Basis aus  $B$ -Funktionen sind die folgenden Matrixelemente der kinetischen Energie zu berechnen:

$$T_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = -\frac{1}{2} \int \left[ B_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r}) \right]^* \Delta B_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}) d^3 r. \quad (6.3-1)$$

Aufgrund der Beziehung (3.4-32) kann man jedes Matrixelement der kinetischen Energie als Differenz zweier Überlappungsintegrale schreiben. Genauer gelten die beiden Gleichungen (Weniger 1982, S. 105, Gln. (6.1-5), (6.1-6))

$$T_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = -\frac{\alpha^2}{2} \left[ S_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) - S_{n_1 - 1, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) \right] \quad (6.3-2a)$$

$$= -\frac{\beta^2}{2} \left[ S_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) - S_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2 - 1, \ell_2, m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) \right]. \quad (6.3-2b)$$

Aufgrund dieser einfachen Beziehungen kann man alle Ergebnisse aus dem vorigen Abschnitt über Überlappungsintegrale sofort auf Matrixelemente der kinetischen Energie übertragen.

#### 6.3.2. Sphärische Momente von Produkten zweier $B$ -Funktionen

In diesem Abschnitt sollen Darstellungen für sphärische Momente

$$M_{n_1 \ell_1 m_1; \ell_3}^{n_2 \ell_2 m_2; m_3}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = \int \left[ B_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r}) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell_3}^{m_3}(\mathbf{r}) B_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}) d^3 r \quad (6.3-3)$$

von Produkten zweier  $B$ -Funktionen hergeleitet werden.

Im Falle zweizentriger Produkte ist es am einfachsten, mit Gl. (3.4-23) die reguläre Kugelfunktion in die erste  $B$ -Funktion zu absorbieren. Auf diese Weise kann man leicht eine Darstellung des sphärischen Momentes als endliche Summe von Überlappungsintegralen angeben. Es gilt

$$M_{n_1 \ell_1 m_1; \ell_3}^{n_2 \ell_2 m_2; m_3}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = (2/\alpha)^{\ell_3} (n_1 + \ell_1 + 1)_{\ell_3} \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \ell_1 m_1 | \ell_3 m_3 | \ell m_1 - m_3 \rangle$$

$$\times \sum_{j=0}^{\Delta \ell} \frac{(-\Delta \ell)_j (-n_1 - \Delta \ell + 1/2)_j}{j! (-n_1 - \ell_1 - \ell_3)_j} S_{n_1+2\Delta \ell-j, \ell, m_1-m_3}^{n_2, \ell_2, m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}). \quad (6.3-4)$$

Hier ist  $\Delta \ell = (\ell_1 + \ell_3 - \ell)/2$  aufgrund der Auswahlregeln der Gaunt-Koeffizienten eine nichtnegative, ganze Zahl. Für große Werte von  $\Delta \ell$  kann es bei dieser Darstellung aufgrund der alternierenden Vorzeichen der Summe über  $j$  zu Rundungsfehlern kommen. In diesem Fall kann man die Darstellung

$$M_{n_1 \ell_1 m_1; \ell_3}^{n_2 \ell_2 m_2; m_3}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = \frac{(4\pi)^3 \alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_2}}{2^{n_1+\ell_1+n_2+\ell_2} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!}$$

$$\times \int_0^1 t^{n_1} (1-t)^{n_2} \sum_{\ell'_1, m'_1} G(\ell_1 m_1 | \ell'_1 m'_1) \sum_{\ell'_2, m'_2} G(\ell_2 m_2 | \ell'_2 m'_2) \sum_{\ell'_3, m'_3} G(\ell_3 m_3 | \ell'_3 m'_3)$$

$$\times [\mathcal{Y}_{\ell_1-\ell'_1}^{m_1-m'_1}(\mathcal{R}(t))]^* \mathcal{Y}_{\ell_2-\ell'_2}^{m_2-m'_2}(\mathcal{R}(t) - \mathbf{R}) \mathcal{Y}_{\ell_3-\ell'_3}^{m_3-m'_3}(\mathcal{R}(t)) \langle \ell'_1 m'_1 | \ell'_2 m'_2 | \ell'_3 m'_3 \rangle$$

$$\times 2^\sigma (1/2)_{\sigma+1} \frac{[t(1-t)]^\sigma}{[\alpha^2(1-t) + \beta^2 t]^{\sigma+3/2}} \hat{k}_{n_1+n_2+\sigma+1/2} \left( \frac{\alpha \beta R}{\sqrt{\alpha^2(1-t) + \beta^2 t}} \right) dt \quad (6.3-5)$$

mit  $\sigma = (\ell'_1 + \ell'_2 + \ell'_3)/2 \in \mathbb{N}_0$  und

$$\mathcal{R}(t) = \frac{\beta^2 t}{\alpha^2(1-t) + \beta^2 t} \mathbf{R} \quad (6.3-6)$$

verwenden. Man beachte, daß die Grenzen der Summen über  $\ell'_3$  und  $m'_3$  in dieser Gleichung sich von den beiden Gaunt-Koeffizienten

$$G_1 = \langle \ell'_1 m'_1 | \ell'_2 m'_2 | \ell'_3 m'_3 \rangle, \quad G_2 = G(\ell_3 m_3 | \ell'_3 m'_3) \quad (6.3-7)$$

herleiten. Die Summe über  $m'_3$  kann man dabei aufgrund der Auswahlregeln des Gaunt-Koeffizienten  $G_1$  sofort ausführen, die Summe über  $\ell'_3$  läuft aus gleichem Grunde in Zweischritten.

Die Herleitung von Gl. (6.3-5) geht aus von der eindimensionalen Integraldarstellung (3.5-11) des Produktes zweier  $B$ -Funktionen für Werte  $\mathbf{R}_1 = \mathbf{0}$  und  $\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}$ . Die Integraldarstellung wird mit  $\mathcal{Y}_{\ell_3}^{m_3}(\mathbf{r}) = \mathcal{Y}_{\ell_3}^{m_3}([\mathbf{r} - \mathcal{R}(t)] + \mathcal{R}(t))$  multipliziert. Das Additionstheorem (B.3-4) der regulären Kugelfunktionen wird nun unter dem Integralzeichen für diese Kugelfunktion verwandt. Dann wird über  $\mathbf{r}$  integriert und die Integrationsreihenfolge vertauscht. Nach der Koordinatentransformation  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathcal{R}(t)$  kann man dann die Winkelintegrationen um den Preis eines Gaunt-Koeffizienten und die Radialintegration mittels Gl. (6.2-16) ausführen.

Im Falle einzentriger Dichten kann man die Darstellung (6.3-4) selbstverständlich auch benutzen. Die Summation über  $\ell$  enthält dann aufgrund der Gl. (6.2-7) nur einen Term, nämlich den für  $\ell = \ell_2$ . Die Summe über  $j$  bleibt allerdings bestehen. Es gibt jedoch eine wesentlich einfachere Darstellung. Diese wird im folgenden hergeleitet.

Man geht aus von der Definition des sphärischen Moments. Die Winkelintegrationen ergeben einen Gaunt-Koeffizienten. Man erhält so

$$\begin{aligned} M_{n_1 \ell_1 m_1; \ell_3}^{n_2 \ell_2 m_2; m_3}(\alpha, \beta, 0) &= \int \left[ B_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r}) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell_3}^{m_3}(\mathbf{r}) B_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r}) d^3 r \\ &= \langle \ell_1 m_1 | \ell_2 m_2 | \ell_3 m_3 \rangle \frac{\alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_2}}{2^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \\ &\quad \times \int_0^\infty r^{2 + \ell_1 + \ell_2 + \ell_3} \widehat{k}_{n_1 - 1/2}(\alpha r) \widehat{k}_{n_2 - 1/2}(\beta r) dr. \end{aligned} \quad (6.3-8)$$

Dies vergleicht man mit

$$\begin{aligned} S_{n_1, \sigma(\ell), 0}^{n_2, \sigma(\ell), 0}(\alpha, \beta, 0) &= \int \left[ B_{n_1, \sigma(\ell)}^0(\alpha, \mathbf{r}) \right]^* B_{n_2, \sigma(\ell)}^0(\beta, \mathbf{r}) d^3 r \\ &= \frac{(\alpha \beta)^{\sigma(\ell)}}{2^{n_1 + n_2 + 2\sigma(\ell)} (n_1 + \sigma(\ell))! (n_2 + \sigma(\ell))!} \int_0^\infty r^{2 + 2\sigma(\ell)} \widehat{k}_{n_1 - 1/2}(\alpha r) \widehat{k}_{n_2 - 1/2}(\beta r) dr \end{aligned} \quad (6.3-9)$$

für die nichtnegative, ganze Zahl  $\sigma(\ell) = (\ell_1 + \ell_2 + \ell_3)/2$ . Auf diese Weise folgt sofort

$$\begin{aligned} M_{n_1 \ell_1 m_1; \ell_3}^{n_2 \ell_2 m_2; m_3}(\alpha, \beta, 0) \\ = \langle \ell_1 m_1 | \ell_2 m_2 | \ell_3 m_3 \rangle \frac{\alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_2}}{(\alpha \beta)^{\sigma(\ell)}} \frac{2^{\ell_3} (n_1 + \sigma(\ell))! (n_2 + \sigma(\ell))!}{(n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} S_{n_1, \sigma(\ell), 0}^{n_2, \sigma(\ell), 0}(\alpha, \beta, 0). \end{aligned} \quad (6.3-10)$$

Diese Darstellung zeigt, daß das sphärische Moment einer einzentrigen Dichte zweier  $B$ -Funktionen bis auf einen Gaunt-Koeffizienten einem einzentrigen Überlappungsintegral direkt proportional ist. Welche Darstellung man zur Berechnung dieses Überlappungsintegrals verwendet, ist dem Anwender überlassen. Es empfiehlt sich aber, die Berechnung auf der Basis der Darstellungen (6.2-4) bzw. (6.2-11) durchzuführen.



## 6.4. Überlappungsintegrale: Numerische Methoden und Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden numerische Methoden zur Behandlung von Überlappungsintegralen sowie Testergebnisse vorgestellt. Ein Schwerpunkt sind Verfahren, die auf der eindimensionalen Integraldarstellung (6.2-23) beruhen. Wir werden sehen, daß diese Integraldarstellung bei Verwendung geeigneter Quadraturmethoden eine sehr effiziente Berechnung zweizentrier Überlappungsintegrale mit verschiedenen Exponentialparametern erlaubt.

### 6.4.1. Numerische Methoden

Bei Verwendung der Integraldarstellung (6.2-23) tritt die Gewichtsfunktion

$$\tilde{w}(t) = \frac{(1-t)^{n_1+\ell_1} t^{n_2+\ell_2}}{[(1-t)\alpha^2 + t\beta^2]^{n_1+n_2+(\ell_1+\ell_2+1)/2}} \quad (6.4-1)$$

auf (man beachte  $S(\alpha, \alpha, \mathbf{R}) \propto \alpha^{-3}$ ). Diese Gewichtsfunktion ist nicht genau von der Struktur der Gl. (5.1-2) und erfordert daher eine gesonderte Behandlung. Man sieht sofort, daß die Gewichtsfunktion (6.4-1) für  $\alpha \neq \beta$  eine Singularität bei

$$t_p = \frac{\alpha^2}{\alpha^2 - \beta^2} \quad (6.4-2)$$

hat, da  $\delta(\alpha, \beta, t_p) = 0$  gilt. Dies ist die einzige Singularität sogar des gesamten Integranden der Darstellung (6.2-23), da das Überlappungsintegral zweier  $B$ -Funktionen mit gleichem Exponentialparameter  $\alpha$  nur bei  $\alpha = 0$  singular wird, wie das Faltungstheorem (6.2-12) zeigt. Nach Abspaltung des Faktors  $\alpha^{-3}$  ist der Rest sogar eine ganze Funktion von  $\alpha$ . Der singuläre Anteil des Integranden ist also in der Gewichtsfunktion  $\tilde{w}$  zusammengefaßt.

Für reelle Werte von  $\alpha$  und  $\beta$  ist  $t_p$  reell und liegt außerhalb des Intervalles  $(0,1)$ . Ist jedoch  $\alpha \gg \beta$ , so liegt die Singularität bei  $t_p > 1$  sehr nahe dem rechten Endpunkt  $t = 1$  des Intervalles. Für  $\beta \gg \alpha$  liegt die Singularität bei  $t_p < 0$  sehr nahe dem anderen Endpunkt  $t = 0$  des Intervalles.

Welche Auswirkungen hat die Singularität des Integranden auf die numerische Berechnung des Überlappungsintegrals mit verschiedenen Exponentialparametern mittels der Darstellung (6.2-23)?

Die Singularität bewirkt – in Verbindung mit den erzwungenen Nullstellen von  $\tilde{w}$  an den Rändern des Integrationsintervalles – eine scharfe Spitze der Gewichtsfunktion innerhalb des Integrationsintervalles an dem der Singularität benachbarten Rand. Diese Spitze ist um so

schärfer und damit der numerischen Quadratur abträglicher, je näher die Singularität dem Integrationsintervall liegt.

Diese Bemerkung gilt für alle in Frage kommenden Quadraturverfahren einschließlich automatischer Verfahren. Für den Fall von Gauß'schen und verwandten Verfahren mit fester Knotenzahl werden im folgenden genauere Aussagen gemacht.

Bekanntlich sind Gauß-Legendre'sche Quadraturformeln um so effizienter, je weiter die Singularitäten des Integranden vom Integrationsintervall entfernt sind. Dies ist unmittelbare Folge der Tatsache, daß diese Quadraturformeln für abgebrochene Taylorentwicklungen bei genügend hoher Ordnung exakt werden. Ist jedoch eine Singularität des Integranden in der Nähe des Integrationsintervalles oder gar darinnen, konvergieren die Gauß'schen Quadraturformeln meistens sehr schlecht.

Man erwartet also schlechte Konvergenz Gauß-Legendre'scher Quadraturformeln für die Darstellung (6.2-23), falls sich die Exponentialparameter  $\alpha$  und  $\beta$  stark unterscheiden. Dann nämlich befindet sich die Singularität des Integranden in der Nähe des Integrationsintervalles.

Wie im analogen Fall der Gewichtsfunktion (5.1-2) stößt die Verwendung von Gauß-Regeln zur Gewichtsfunktion (6.4-1) auf die in Abschnitt 5.1.1 diskutierten Schwierigkeiten. Diese nicht standardisierten Regeln sind aufwendig in der Berechnung und aufgrund der hohen Anzahl von Parametern schwierig abzuspeichern.

Eine Alternative zur Entwicklung Gauß'scher Quadraturformeln zur Gewichtsfunktion  $\tilde{w}$  ist die Verwendung von Koordinatentransformationen. Das Ziel besteht darin, bestimmte Eigenschaften des Integranden so abzuändern, daß der neue Integrand numerisch einfacher zu integrieren ist.

Wie schon in Abschnitt 5.1 gezeigt, sind Möbius-Transformationen im Falle von Funktionen mit einer Spitze in der Nähe eines Randes als Koordinatentransformationen gut geeignet. Im folgenden wird als Intervall jeweils  $(0,1)$  zugrunde gelegt. Den Schwerpunkt der Darstellung wird die Motivation und Verwendung der in Abschnitt 5.1 eingeführten Regel S zur Wahl des Parameters bilden.

Möbius-Transformationen des Intervalls  $(0,1)$  auf sich kann man als

$$t = \varphi(s, \eta) = \frac{s}{s + (1-s)\eta}; \quad \varphi'(s, \eta) = \frac{\eta}{[s + (1-s)\eta]^2} > 0 \quad (6.4-3)$$

mit reellem und positivem Parameter  $\eta$  schreiben.<sup>5</sup> Die inverse Transformation ist

$$s = \varphi(t, 1/\eta). \quad (6.4-4)$$

Die Intervallmitte  $s = 1/2$  des Bildintervalles korrespondiert zum Punkt  $t = 1/(1+\eta)$ . Für  $\eta = 1$  gilt  $t = s$ ; man erhält für diesen Wert von  $\eta$  also die identische Transformation.

<sup>5</sup> Hier und im folgenden bedeutet ein Strich („‘“) an Funktionen Ableitung nach  $s$ .

Durch die Koordinatentransformation (6.4-3) erhält man als neue Gewichtsfunktion

$$\tilde{w}(s) = \tilde{w}(\varphi(s, \eta)) \varphi'(s, \eta). \quad (6.4-5)$$

Explizites Einsetzen liefert

$$\tilde{w}(s) = \eta^{n_1 + \ell_1 + 1} \frac{(1-s)^{n_1 + \ell_1} s^{n_2 + \ell_2}}{(s + (1-s)\eta)^{(\ell_1 + \ell_2 + 3)/2} [(1-s)\eta\alpha^2 + s\beta^2]^{n_1 + n_2 + (\ell_1 + \ell_2 + 1)/2}}. \quad (6.4-6)$$

Welche Eigenschaften des Integranden bzw. der Gewichtsfunktion soll man nun durch Wahl von  $\eta$  ändern, um die numerische Quadratur zu erleichtern? Die Antwort auf diese Frage ist abhängig davon, welche Quadraturverfahren man für den neuen Integranden wählt. Die meisten Quadraturverfahren dürften aber profitieren, wenn man die scharfe Spitze am Rande beeinflussen könnte. Das ist in der Tat möglich. Zum einen kann man die Position  $t_s$  der Spitze von  $\tilde{w}$  auf den Punkt  $s = 1/2$  abbilden (Regel  $W'$ ). Dies in der Hoffnung, daß die Spitze in der Mitte harmlos ist. Man berücksichtigt dabei allerdings nicht den Einfluß des Faktors  $\varphi'(s, \eta)$ . Dieser führt dazu, daß das Maximum der neuen Gewichtsfunktion nicht mehr bei  $s = 1/2$  liegt. Durch die etwas andere Bedingung

$$\left. \frac{d}{ds} \tilde{w}(s) \right|_{s=1/2} = 0 \quad (6.4-7)$$

ist es aber möglich,  $\eta$  so zu wählen, daß die neue Gewichtsfunktion ein Maximum bei  $s = 1/2$  hat (Regel  $W''$ ). Normalerweise ist dieses Maximum wesentlich breiter als die ursprünglich scharfe Spitze. Diese Regeln sind in Abschnitt 5.1 ausführlich behandelt worden.

Wendet man auf den neuen Integranden Gauß'sche Quadraturformeln an, so sind die Positionen der Singularitäten des Integranden von Bedeutung. Die einzige Singularität von  $\tilde{w}$  bei  $t = t_p$  führt zu einer Singularität der neuen Gewichtsfunktion bei

$$s_p = \varphi(t_p, \eta) = \frac{\alpha^2}{\alpha^2 - \beta^2/\eta}. \quad (6.4-8)$$

Außerdem hat die Ableitung  $\varphi'$  in (6.4-5) offensichtlich eine Singularität bei

$$s_q = \frac{\eta}{\eta - 1}. \quad (6.4-9)$$

Dies sind die einzigen beiden Singularitäten der neuen Gewichtsfunktion (vgl. Gln. (6.4-5) und (6.4-6)). Scheinbar hat sich die Lage durch die Koordinatentransformation verschlimmert, da jetzt statt einer gar zwei Singularitäten vorhanden sind. Was aber in Wirklichkeit

die Konvergenzgeschwindigkeit bestimmt, ist hauptsächlich der Abstand der nächsten Singularität vom Integrationsintervall.

Das kann man wie folgt einsehen: Als Modell für eine Funktion mit einer Singularität auf der reellen Achse dicht beim Integrationsintervall  $(0,1)$  nehmen wir

$$f(z) = A(1 + \epsilon - z)^{-\lambda} \quad (6.4-10)$$

mit positiven, reellen Parametern  $A$ ,  $\epsilon$  und  $\lambda$ . Den absoluten Quadraturfehler einer Gauß'schen Quadraturformel  $G_n$  mit  $n$  Knoten für das Intervall  $(0,1)$  kann man nun schreiben als

$$E_n f = c_n |f^{(2n)}(\sigma)|, \quad 0 < \sigma < 1. \quad (6.4-11)$$

Hier sind die  $c_n$  von der jeweiligen Funktion  $f$  unabhängige Koeffizienten, deren genaue Form hier nicht interessiert. Der Zwischenwert  $\sigma$  hängt von  $f$  und  $n$  ab. Der Betrag der  $2n$ -ten Ableitung am Zwischenwert kann nicht größer sein als der Wert der Ableitung für  $z = 1$ , also  $|f^{(2n)}(\sigma)| < |f^{(2n)}(1)|$ . Es folgt

$$E_n f \leq c_n |A| (\lambda)_{2n} \epsilon^{-\lambda-2n}. \quad (6.4-12)$$

Dasselbe Ergebnis erhält man auf analogem Weg für eine Funktion mit einer Singularität bei  $z = -\epsilon < 0$ . Verdoppelt man demnach den Abstand  $\epsilon$  der Singularität vom Integrationsintervall, so sollte nach dieser Abschätzung der Quadraturfehler einer Gauß-Formel mit  $n$  Knoten sich um einen Faktor von der Größenordnung  $2^{\lambda+2n}$  verringern. Dieses Modell, so sehr vereinfacht es auch ist, zeigt doch zumindest qualitativ den großen Einfluß der Position der Singularitäten auf den Quadraturfehler Gauß'scher Formeln.

Das beste, was man mittels einer Möbius-Transformation bei der Gewichtsfunktion (6.4-1) in Bezug auf Singularitäten erreichen kann, ist klarerweise erreicht, wenn beide Singularitäten  $s_p$  und  $s_q$  den gleichen Abstand von der Intervallmitte  $s = 1/2$  haben. Als Bedingung für  $\eta$  erhält man demnach

$$\left| \frac{\eta}{\eta - 1} - \frac{1}{2} \right| = \left| \frac{\alpha^2}{\alpha^2 - \beta^2/\eta} - \frac{1}{2} \right| \quad (6.4-13)$$

bzw.

$$\frac{\eta + z}{\eta - z} = \tau \frac{\eta + 1}{\eta - 1}, \quad \tau = \pm 1, \quad z = \frac{\beta^2}{\alpha^2}. \quad (6.4-14)$$

Für  $\tau = 1$  erhält man die Lösung  $\eta = 0$ , die nicht im erlaubten Bereich für  $\eta$  liegt. Für  $\tau = -1$  folgt hingegen

$$\eta = \sqrt{z} = \beta/\alpha. \quad (6.4-15)$$

**Tabelle 6.4.I** Möbiustransformation und Singularitätenstruktur

Positionen der Singularitäten  $t_p$  aus (6.4-2) vor und  $s_p$  aus (6.4-8) nach einer Möbiustransformation (6.4-3) mit  $\eta = \sqrt{z}$ . Asymptotisches Verhalten für große und kleine  $z$ .

$t_p = \frac{1}{1-z}$	$t_p \sim -\frac{1}{z}$	$t_p \sim 1+z$
$s_p = \frac{1}{1-\sqrt{z}}$	$s_p \sim -\frac{1}{\sqrt{z}}$	$s_p \sim 1+\sqrt{z}$
$z = \frac{\beta^2}{\alpha^2}$	$z \rightarrow \infty$	$z \rightarrow 0$

Für große Unterschiede zwischen den Exponentialparametern geht der Effekt der Möbius-Transformation auf die Abstände der Singularitäten von den Rändern nach einem Wurzelgesetz, wie man Tabelle 6.4.I entnehmen kann.

Um zu veranschaulichen, welche Effekte die Möbius-Transformation bei der Wahl von  $\eta$  gemäß (6.4-15) auf die Position der Singularitäten hat, betrachten wir zwei Zahlenbeispiele.

Für  $\alpha = 1$ ,  $\beta = 3$  gilt  $t_p = -1/8$ ,  $\eta = 3$ ,  $s_p = -1/2$ ,  $s_q = 3/2$ . Man sieht, daß sich der Abstand der Singularitäten zu den Rändern des Integrationsintervalles (0,1) vervierfacht hat.

Für  $\alpha = 1$ ,  $\beta = 9$  folgt  $t_p = -1/80$ ,  $\eta = 9$ ,  $s_p = -1/8$ ,  $s_q = 9/8$ . Man sieht, daß sich der Abstand der Singularitäten zu den Rändern des Integrationsintervalles (0,1) in diesem Fall sogar verzehnfacht hat. Andererseits hat man jetzt erst dieselbe Entfernung erreicht wie im ersten Beispiel vor Ausführung der Möbius-Transformation.

Man darf also aufgrund der Beispiele erwarten, daß sich eine Möbius-Transformation mit  $\eta = \beta/\alpha$  für große Unterschiede von  $\alpha$  und  $\beta$  besonders positiv auf die Konvergenz der Quadraturformeln auswirken wird. Andererseits darf man nicht mehr erwarten als in etwa die Konvergenzgeschwindigkeit, die man ohne Möbius-Transformation für kleine Unterschiede der Exponentialparameter mit Gauß-Formeln erzielen kann.

Welche Gauß-Formeln soll man nach der Möbius-Transformation verwenden? Aus (6.4-6) folgt, daß die neue Gewichtsfunktion  $\tilde{w}$  den Faktor

$$(1-s)^{n_1+\ell_1} s^{n_2+\ell_2} \quad (6.4-16)$$

enthält, der als eine Gewichtsfunktion vom Gauß-Jacobi'schen Typus zu erkennen ist. Daraus erhellt, daß am besten auch eine Jacobi-Quadraturformel zu verwenden ist. Dies hat allerdings den Nachteil, daß diese Formeln in Abhängigkeit von den Parametern  $n_1 + \ell_1$  und  $n_2 + \ell_2$  jeweils neu berechnet werden müssen. Ob sich das lohnt, hängt von der Komplexität

des restlichen Integranden ab. Dies ist für jeden verwendeten Computer durch numerische Experimente zu untersuchen.

#### 6.4.2. Numerische Ergebnisse

Wir vergleichen jetzt verschiedene Berechnungsverfahren für Überlappungsintegrale mit verschiedenen Exponentialparametern. In den Tabellen 6.4.II und 6.4.III werden verschiedene Quadraturverfahren für die Integraldarstellung (6.2-23) hinsichtlich ihres numerischen Aufwandes untereinander verglichen. Ebenso sind zwei Verfahren aufgeführt, die auf der Reihendarstellung (6.2-28) basieren. Im einen Verfahren wird diese Darstellung ohne, im anderen mit Beschleunigung durch den  $\epsilon$ -Algorithmus (Wynn 1956) ausgewertet. Bei allen angeführten Verfahren werden die Überlappungsintegrale mit ungleichen Exponentialparametern dargestellt mit Hilfe einer transfiniten Summe über Überlappungsintegrale mit gleichen Exponentialparametern. Unter einer transfiniten Summe ist dabei eine unendliche Reihe oder ein Integral zu verstehen; für numerische Zwecke spielen natürlich nur die endlichen Partial- bzw. Quadratursummen eine Rolle. Der numerische Aufwand wird dabei durch die Anzahl von Überlappungsintegralen mit *gleichen* Exponentialparametern bestimmt, die in den verschiedenen Darstellungen jeweils zu berechnen sind, um bestimmte relative Genauigkeiten zu erzielen. Der Einfachheit halber wurde für alle Integrale die gleiche Geometrie zugrundegelegt. Aufgrund von  $\varphi = 0$  sind alle Integrale reell. Es ist wegen Gl. (6.2-3) keine Einschränkung der Allgemeinheit, daß in den betrachteten Beispielen stets  $\alpha < \beta$  gilt.

In den Tabellen 6.4.II und 6.4.III sind die Ergebnisse in Gruppen von Integralen mit gleichen Quantenzahlen zusammengefaßt, in denen der zweite Exponentialparameter  $\beta$  jeweils vergrößert wird. Der erste Exponentialparameter  $\alpha$  wird nicht geändert. Man sieht so deutlich die starke Abhängigkeit der Resultate vom Verhältnis der Exponentialparameter. Schon für kleine Unterschiede der Exponentialparameter haben die Quadraturverfahren Vorteile gegenüber der Reihendarstellung, ob mit, ob ohne Beschleunigungsverfahren. Für große Unterschiede der Exponentialparameter werden diese Vorteile immer deutlicher. Hinsichtlich der Quadraturverfahren werden die Erwartungen bestätigt, die weiter oben geäußert wurden. Die Möbius-Verfahren sind also den Gauß-Verfahren für wachsende Unterschiede der Exponentialparameter immer mehr überlegen. Die Gauss-Jacobi Verfahren sind den Gauss-Legendre Verfahren für kleine Unterschiede der Exponentialparameter überlegen, für große Unterschiede der Parameter dagegen meist unterlegen. Die Möbius-Jacobi-Varianten konvergieren schneller als die Möbius-Legendre-Varianten, außer möglicherweise für sehr große Unterschiede der Exponentialparameter. Trotzdem steigt auch bei den Quadraturverfahren der Aufwand mit zunehmendem Unterschied der Exponentialparameter. Dies ist nach den obigen Ausführungen hinsichtlich der Position der Singularität(en) ja auch nicht anders zu erwarten gewesen.

**Tabelle 6.4.II** Vergleich von Berechnungsverfahren für Überlappungsintegrale mit verschiedenen Exponentialparametern der  $B$ -Funktionen

Verglichen werden die folgenden Verfahren: (A) Reihendarstellung (6.2-28) ohne Beschleunigung und (B) mit Beschleunigung durch den  $\epsilon$ -Algorithmus, (C) Gauß-Legendre-, (D) Gauß-Jacobi-, (E) Möbius-Legendre- und (F) Möbius-Jacobi-Quadraturverfahren, jeweils angewandt auf die Integraldarstellung (6.2-23). Angegeben sind die Zahlen  $n_8$  bzw.  $n_{11}$  zu berechnender Überlappungsintegrale mit gleichen Exponentialparametern für die beiden relativen Genauigkeiten  $10^{-8}$  bzw.  $10^{-11}$ , jeweils als „ $n_8/n_{11}$ “. Ein zweifacher Stern bedeutet, daß die entsprechende Zahl nicht kleiner als 50 ist. Es gilt immer  $\alpha = 1.5$ ,  $R = 2$ ,  $\vartheta = 45^\circ$ ,  $\varphi = 0^\circ$ .

$n_1$	$\ell_1$	$m_1$	$n_2$	$\ell_2$	$m_2$	$\beta$	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
4	4	4	3	3	3	2.0	20/26	14/17	14/16	8/10	11/13	5/7
4	4	4	3	3	3	3.5	**/**	23/36	24/29	19/23	15/18	9/12
4	4	4	3	3	3	5.0	**/**	34/**	33/41	29/36	18/21	12/16
4	4	4	3	3	3	9.0	**/**	**/**	**/**	**/**	24/29	19/24
4	4	4	3	3	3	12.0	**/**	**/**	**/**	**/**	27/34	23/29
5	5	5	1	0	0	2.0	21/27	12/15	11/13	6/8	9/10	4/6
5	5	5	1	0	0	3.5	**/**	24/32	20/24	15/19	12/15	7/10
5	5	5	1	0	0	5.0	**/**	42/**	28/35	23/30	15/18	10/13
5	5	5	1	0	0	9.0	**/**	**/**	**/**	46/**	20/25	15/20
5	5	5	1	0	0	12.0	**/**	**/**	**/**	**/**	23/29	18/24
5	5	5	5	5	5	2.0	11/14	8/10	15/19	9/11	13/15	5/7
5	5	5	5	5	5	3.5	39/49	18/23	25/27	21/26	16/20	10/13
5	5	5	5	5	5	5.0	**/**	34/**	31/45	34/43	19/24	14/18
5	5	5	5	5	5	9.0	**/**	**/**	**/**	**/**	22/33	22/28
5	5	5	5	5	5	12.0	**/**	**/**	**/**	**/**	26/38	28/34
5	5	5	5	5	-5	2.0	9/11	7/8	13/17	7/9	12/14	4/6
5	5	5	5	5	-5	3.5	28/37	10/17	18/26	17/21	13/17	7/10
5	5	5	5	5	-5	5.0	**/**	19/24	25/33	25/32	14/19	9/13
5	5	5	5	5	-5	9.0	**/**	38/**	36/**	49/**	16/22	14/19
5	5	5	5	5	-5	12.0	**/**	**/**	48/**	**/**	16/25	17/23
3	3	3	4	4	4	2.0	20/26	15/16	10/16	8/10	11/13	5/7
3	3	3	4	4	4	3.5	**/**	23/31	19/27	18/23	14/17	9/12
3	3	3	4	4	4	5.0	**/**	42/**	27/38	28/35	14/20	12/15
3	3	3	4	4	4	9.0	**/**	**/**	49/**	**/**	19/27	18/23
3	3	3	4	4	4	12.0	**/**	**/**	**/**	**/**	22/32	22/28
1	0	0	5	5	5	2.0	23/29	12/15	9/11	6/8	8/10	4/5
1	0	0	5	5	5	3.5	**/**	21/27	10/16	12/16	10/12	6/8
1	0	0	5	5	5	5.0	**/**	29/47	14/20	18/24	11/13	7/10
1	0	0	5	5	5	9.0	**/**	**/**	19/27	32/44	14/18	10/14
1	0	0	5	5	5	12.0	**/**	**/**	25/36	44/**	15/20	12/17

**Tabelle 6.4.III** Vergleich von Berechnungsverfahren für Überlappingsintegrale mit verschiedenen Exponentialparametern der  $B$ -Funktionen

Verglichen werden die folgenden Verfahren: (A) Reihendarstellung (6.2-28) ohne Beschleunigung und (B) mit Beschleunigung durch den  $\epsilon$ -Algorithmus, (C) Gauß-Legendre-, (D) Gauß-Jacobi-, (E) Möbius-Legendre- und (F) Möbius-Jacobi-Quadraturverfahren, jeweils angewandt auf die Integraldarstellung (6.2-23). Angegeben sind die Zahlen  $n_4$  bzw.  $n_6$  zu berechnender Überlappingsintegrale mit gleichen Exponentialparametern für die beiden relativen Genauigkeiten  $10^{-4}$  bzw.  $10^{-6}$ , jeweils als „ $n_4/n_6$ “. Ein zweifacher Stern bedeutet, daß die entsprechende Zahl nicht kleiner als 50 ist. Es gilt immer  $\alpha = 1.5$ ,  $R = 2$ ,  $\vartheta = 45^\circ$ ,  $\varphi = 0^\circ$ .

$n_1$	$\ell_1$	$m_1$	$n_2$	$\ell_2$	$m_2$	$\beta$	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
4	4	4	3	3	3	2.0	11/15	9/10	9/12	5/6	8/10	3/4
4	4	4	3	3	3	3.5	42/**	19/21	14/19	12/15	9/12	5/7
4	4	4	3	3	3	5.0	**/**	24/28	16/23	19/24	11/14	7/10
4	4	4	3	3	3	9.0	**/**	**/**	29/41	38/48	14/16	12/15
4	4	4	3	3	3	12.0	**/**	**/**	39/**	**/**	13/19	15/19
5	5	5	1	0	0	2.0	13/17	8/11	8/9	4/5	6/8	2/3
5	5	5	1	0	0	3.5	46/**	17/19	13/17	9/12	8/10	4/6
5	5	5	1	0	0	5.0	**/**	21/29	19/24	14/19	10/12	6/8
5	5	5	1	0	0	9.0	**/**	**/**	34/42	29/37	13/17	9/12
5	5	5	1	0	0	12.0	**/**	**/**	45/**	40/**	15/19	11/15
5	5	5	5	5	5	2.0	6/9	5/7	10/13	5/7	9/11	3/4
5	5	5	5	5	5	3.5	24/32	12/14	14/20	14/18	10/13	6/8
5	5	5	5	5	5	5.0	**/**	19/25	16/25	23/29	12/15	9/12
5	5	5	5	5	5	9.0	**/**	**/**	35/45	49/**	14/20	15/19
5	5	5	5	5	5	12.0	**/**	**/**	47/**	**/**	13/24	19/23
5	5	5	5	5	-5	2.0	5/7	4/5	9/12	4/6	9/10	2/3
5	5	5	5	5	-5	3.5	16/22	7/9	11/15	10/13	8/11	4/6
5	5	5	5	5	-5	5.0	30/42	9/11	12/19	16/21	8/11	5/7
5	5	5	5	5	-5	9.0	**/**	14/29	20/28	31/40	8/12	8/11
5	5	5	5	5	-5	12.0	**/**	29/44	20/28	42/**	9/12	9/13
3	3	3	4	4	4	2.0	11/15	8/11	8/10	5/6	8/9	3/4
3	3	3	4	4	4	3.5	44/**	16/20	11/16	11/15	8/11	5/7
3	3	3	4	4	4	5.0	**/**	23/30	15/21	18/23	8/12	7/10
3	3	3	4	4	4	9.0	**/**	37/**	21/37	37/46	11/15	11/15
3	3	3	4	4	4	12.0	**/**	**/**	28/49	**/**	12/17	14/18
1	0	0	5	5	5	2.0	15/19	7/9	5/7	3/5	6/7	2/3
1	0	0	5	5	5	3.5	**/**	13/17	5/8	7/9	7/9	3/4
1	0	0	5	5	5	5.0	**/**	17/21	7/10	10/14	7/10	3/4
1	0	0	5	5	5	9.0	**/**	23/40	8/13	18/25	9/11	5/7
1	0	0	5	5	5	12.0	**/**	30/**	11/17	24/34	8/11	6/9



Weitere Darstellungen für das Überlappungsintegral mit unterschiedlichen Exponentialparametern wurden schon auf ihre numerischen Eigenschaften hin untersucht (Weniger 1982, Kapitel 6; Weniger und Steinborn 1983b, Abschnitt VI). Zu nennen sind hier die Jacobi-Polynom-Darstellung (6.2-24) und die aus dem Multiplikationstheorem der  $B$ -Funktionen rasch folgenden Darstellungen (6.2-25).

Auf der Darstellung (6.2-24) basiert das Unterprogramm BS22JP von Weniger, auf den beiden unendlichen Reihen (6.2-25) das Programm BS22IS von Weniger. Diese beiden Programme werden in den Tabellen 6.4.IV bis 6.4.IX mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Unterprogramm ST2BML verglichen. Dieses Programm basiert auf der Integraldarstellung (6.2-23). Es kann mit verschiedenen Quadraturregeln kombiniert werden. Dies ist im Begleittext des Programms ausführlich beschrieben. In den angeführten Tabellen wurde es mit einer Möbius-Jacobi-Quadratur mit 30 Stützstellen verknüpft. Der Parameter der Möbius-Transformation wurde dabei mittels Gl. (6.4-15) bestimmt.

In jeder Tabelle wird dabei eine Gruppe von Überlappungsintegralen untersucht, die sich im zweiten Exponentialparameter unterscheiden. Zu jedem Unterprogramm ist in den Spalten „Zeit“ jeweils der Zeitbedarf in Mikrosekunden angegeben. Diese Zeiten wurden mittels des Unterprogramms CPUTIME (IBM 1988a, S. 280f) ermittelt und sind auf einige Mikrosekunden genau.<sup>6</sup> Diese Form, den Aufwand zu vergleichen, ist in diesem Falle angebracht, da bei Verwendung der Jacobi-Polynom-Darstellung keine Überlappungsintegrale mit gleichem Exponentialparameter zu berechnen sind.

Anhand der Tabellen 6.4.IV bis 6.4.IX sieht man, daß die Programme BS22JP und ST2BML einen Zeitbedarf haben, der innerhalb einer Tabelle jeweils in etwa konstant ist. Der Zeitbedarf des Programms BS22IS ist im wesentlichen proportional zur Zahl  $N_{term}$  der verwandten Überlappungsintegrale mit gleichen Exponentialparametern, die jeweils der letzten Spalte der Tabellen zu entnehmen ist. Man sieht, daß die Zeit pro Überlappungsintegral mit gleichen Exponentialparametern bei dem Unterprogramm BS22IS etwas geringer ist als bei dem Programm ST2BML, bei dem jeweils  $N_{quad} = 30$  Integrale mit gleichen Parametern zu berechnen sind. Der Grund dafür liegt vor allem darin, daß bei Verwendung der Integraldarstellung (6.2-23)  $N_{quad}$  verschiedene Strings von reduzierten Bessel-Funktionen zu berechnen sind.<sup>7</sup> Im Gegensatz dazu kann man die einmal errechneten reduzierten Bessel-Funktionen mit Exponentialparameter  $\alpha$  bzw.  $\beta$  bei höheren Termen der unendlichen Reihen immer wieder verwenden.

<sup>6</sup> Diese Zeiten gelten natürlich nur für den verwendeten COMPAREX 8/85-Computer des Rechenzentrums der Universität Regensburg unter VM/SP Release 5.

<sup>7</sup> Auch die Wurzelberechnungen für die  $t$ -abhängigen Exponentialparameter kosten Zeit: Bei  $N_{quad} = 30$  sind das auf dem verwendeten Computer ca. 150 Mikrosekunden.

**Tabelle 6.4.IV** Vergleich von Berechnungsverfahren für Überlappungsintegrale mit verschiedenen Exponentialparametern der  $B$ -Funktionen

Berechnet wird das Überlappungsintegral  $S_{2,2,0}^{1,2,0}(1.50, \beta, \mathbf{R})$  mit  $R = 2.0$ ,  $\vartheta = 45.0^\circ$ ,  $\varphi = 0^\circ$ . ST2BML verwendet eine Möbius-Jacobi-Quadraturformel für die Integraldarstellung (6.2-23) mit  $N_{quad} = 30$  Stützstellen. BS22JP liegt die Jacobi-Polynom-Darstellung (6.2-24) zugrunde. BS22IS basiert auf den beiden einfachen Reihenentwicklungen (6.2-25). Zeitangaben in Mikrosekunden.

$\beta$	Zeit	ST2BML	Zeit	BS22JP	Zeit	BS22IS	$N_{term}$
1.60	1249	0.521113697785D-04	212	0.521135017542D-04	526	0.521113697785D-04	19
1.70	1193	0.380762828219D-04	162	0.380762465803D-04	702	0.380762828219D-04	27
1.80	1193	0.272000483689D-04	164	0.272000482607D-04	876	0.272000483689D-04	34
1.90	1194	0.188194806192D-04	162	0.188194805872D-04	1061	0.188194806192D-04	41
2.00	1194	0.124012931520D-04	162	0.124012931374D-04	1234	0.124012931520D-04	48
2.50	1199	-0.239654763483D-05	163	-0.239654763490D-05	2234	-0.239654763483D-05	88
3.00	1208	-0.495926356428D-05	162	-0.495926356428D-05	3262	-0.495926356428D-05	129
3.50	1212	-0.443160329669D-05	163	-0.443160329669D-05	4475	-0.443160329669D-05	178
4.00	1209	-0.338188910561D-05	162	-0.338188910561D-05	5862	-0.338188910561D-05	233
4.50	1198	-0.245591139179D-05	166	-0.245591139179D-05	7445	-0.245591139179D-05	296
5.00	1198	-0.175913510411D-05	163	-0.175913510411D-05	9157	-0.175913510411D-05	365
6.00	1210	-0.911841355162D-06	163	-0.911841355162D-06	13114	-0.911841355162D-06	523
7.00	1210	-0.492949261224D-06	163	-0.492949261224D-06	17711	-0.492949261224D-06	707
8.00	1207	-0.279998252630D-06	163	-0.279998252630D-06	22990	-0.279998252630D-06	918
9.00	1199	-0.166707095570D-06	163	-0.166707095570D-06	28968	-0.166707095570D-06	1155

**Tabelle 6.4.V** Vergleich von Berechnungsverfahren für Überlappungsintegrale mit verschiedenen Exponentialparametern der  $B$ -Funktionen

Berechnet wird das Überlappungsintegral  $S_{5,2,0}^{4,2,0}(1.50, \beta, \mathbf{R})$  mit  $R = 2.0$ ,  $\vartheta = 45.0^\circ$ ,  $\varphi = 0^\circ$ . ST2BML verwendet eine Möbius-Jacobi-Quadraturformel für die Integraldarstellung (6.2-23) mit  $N_{quad} = 30$  Stützstellen. BS22JP liegt die Jacobi-Polynom-Darstellung (6.2-24) zugrunde. BS22IS basiert auf den beiden einfachen Reihenentwicklungen (6.2-25). Zeitangaben in Mikrosekunden.

$\beta$	Zeit	ST2BML	Zeit	BS22JP	Zeit	BS22IS	$N_{term}$
1.60	1380	0.192770716064D-04	262	0.235072544643D-01	588	0.192770716064D-04	22
1.70	1349	0.163776067620D-04	240	0.1350896669909D-04	778	0.163776067620D-04	30
1.80	1352	0.139054572704D-04	240	0.138816456976D-04	978	0.139054572704D-04	38
1.90	1352	0.118071438676D-04	239	0.118073103295D-04	1187	0.118071438676D-04	46
2.00	1353	0.100314519689D-04	239	0.100314533061D-04	1385	0.100314519689D-04	54
2.50	1403	0.453478579375D-05	268	0.453478579619D-05	2524	0.453478579375D-05	99
3.00	1356	0.215624955688D-05	251	0.215624955688D-05	3829	0.215624955688D-05	152
3.50	1355	0.108562140187D-05	239	0.108562140187D-05	5358	0.108562140187D-05	213
4.00	1367	0.577935634031D-06	240	0.577935634031D-06	7105	0.577935634031D-06	283
4.50	1368	0.323942212663D-06	239	0.323942212663D-06	9118	0.323942212663D-06	363
5.00	1358	0.190225526746D-06	254	0.190225526746D-06	11305	0.190225526746D-06	451
6.00	1364	0.739663726812D-07	239	0.739663726812D-07	16364	0.739663726812D-07	653
7.00	1364	0.328112837626D-07	240	0.328112837626D-07	22309	0.328112837626D-07	891
8.00	1355	0.161536360052D-07	240	0.161536360051D-07	29147	0.161536360052D-07	1164
9.00	1373	0.864251190542D-08	240	0.864251190542D-08	36890	0.864251190542D-08	1471

**Tabelle 6.4.VI** Vergleich von Berechnungsverfahren für Überlappungsintegrale mit verschiedenen Exponentialparametern der  $B$ -Funktionen

Berechnet wird das Überlappungsintegral  $S_{5,5,5}^{5,5,5}(1.50, \beta, \mathbf{R})$  mit  $R = 2.0$ ,  $\vartheta = 45.0^\circ$ ,  $\varphi = 0^\circ$ . ST2BML verwendet eine Möbius-Jacobi-Quadraturformel für die Integraldarstellung (6.2-23) mit  $N_{quad} = 30$  Stützstellen. BS22JP liegt die Jacobi-Polynom-Darstellung (6.2-24) zugrunde. BS22IS basiert auf den beiden einfachen Reihenentwicklungen (6.2-25). Zeitangaben in Mikrosekunden.

$\beta$	Zeit	ST2BML	Zeit	BS22JP	Zeit	BS22IS	$N_{term}$
1.60	1901	0.850266924414D-07	610	-0.2687711111446D+09	1390	0.850266924415D-07	22
1.70	1854	0.725548606790D-07	569	-0.394209186711D+02	1931	0.725548606790D-07	31
1.80	1871	0.614452562852D-07	568	-0.433832955775D-01	2477	0.614452562850D-07	40
1.90	1866	0.517337577821D-07	570	0.402050433939D-04	2964	0.517337577818D-07	48
2.00	1867	0.433642910968D-07	569	-0.294815384297D-06	3449	0.433642910964D-07	56
2.50	1872	0.173589902989D-07	570	0.173579318911D-07	6272	0.173589902991D-07	102
3.00	1873	0.691927895099D-08	569	0.691927914658D-08	9560	0.691927895274D-08	156
3.50	1872	0.284149727379D-08	569	0.284149726627D-08	13413	0.284149727448D-08	219
4.00	1870	0.121776221205D-08	569	0.121776221186D-08	17757	0.121776221162D-08	290
4.50	1861	0.546715678225D-09	579	0.546715678230D-09	22643	0.546715676883D-09	370
5.00	1862	0.257069275231D-09	581	0.257069275234D-09	28062	0.257069272417D-09	459
6.00	1869	0.647256375530D-10	569	0.647256375538D-10	40617	0.647256312967D-10	664
7.00	1866	0.190102339707D-10	587	0.190102339710D-10	55409	0.190102311232D-10	906
8.00	1890	0.636467074916D-11	605	0.636467074988D-11	72326	0.636467770493D-11	1183
9.00	1874	0.238036544122D-11	588	0.238036544139D-11	91341	0.238037476843D-11	1494

**Tabelle 6.4.VII** Vergleich von Berechnungsverfahren für Überlappungsintegrale mit verschiedenen Exponentialparametern der  $B$ -Funktionen

Berechnet wird das Überlappungsintegral  $S_{2,2,0}^{1,2,0}(1.50, \beta, \mathbf{R})$  mit  $R = 9.9$ ,  $\vartheta = 45.0^\circ$ ,  $\varphi = 0^\circ$ . ST2BML verwendet eine Möbius-Jacobi-Quadraturformel für die Integraldarstellung (6.2-23) mit  $N_{quad} = 30$  Stützstellen. BS22JP liegt die Jacobi-Polynom-Darstellung (6.2-24) zugrunde. BS22IS basiert auf den beiden einfachen Reihenentwicklungen (6.2-25). Zeitangaben in Mikrosekunden.

$\beta$	Zeit	ST2BML	Zeit	BS22JP	Zeit	BS22IS	$N_{term}$
1.60	1258	-0.104703259123D-05	207	-0.104703259065D-05	576	-0.104703259123D-05	21
1.70	1199	-0.710536179823D-06	163	-0.710536179824D-06	752	-0.710536179823D-06	29
1.80	1202	-0.491779879265D-06	162	-0.491779879265D-06	927	-0.491779879265D-06	36
1.90	1197	-0.347016268164D-06	161	-0.347016268164D-06	1126	-0.347016268164D-06	44
2.00	1194	-0.249468856835D-06	162	-0.249468856835D-06	1300	-0.249468856835D-06	51
2.50	1197	-0.611172787988D-07	162	-0.611172787988D-07	2390	-0.611172787988D-07	94
3.00	1209	-0.204092379718D-07	162	-0.204092379718D-07	3653	-0.204092379718D-07	145
3.50	1199	-0.838386158672D-08	173	-0.838386158672D-08	5125	-0.838386158672D-08	204
4.00	1208	-0.397188562533D-08	163	-0.397188562533D-08	6810	-0.397188562533D-08	271
4.50	1210	-0.208566346244D-08	163	-0.208566346244D-08	8699	-0.208566346244D-08	347
5.00	1199	-0.118346628410D-08	162	-0.118346628410D-08	10836	-0.118346628410D-08	432
6.00	1199	-0.451406683633D-09	162	-0.451406683633D-09	15700	-0.451406683633D-09	626
7.00	1220	-0.202344871162D-09	179	-0.202344871162D-09	21394	-0.202344871162D-09	853
8.00	1233	-0.101669712907D-09	179	-0.101669712907D-09	27863	-0.101669712907D-09	1113
9.00	1213	-0.556276153208D-10	163	-0.556276153208D-10	35160	-0.556276153208D-10	1405

**Tabelle 6.4. VIII** Vergleich von Berechnungsverfahren für Überlappungsintegrale mit verschiedenen Exponentialparametern der  $B$ -Funktionen

Berechnet wird das Überlappungsintegral  $S_{5,2,0}^{4,2,0}(1.50, \beta, \mathbf{R})$  mit  $R = 9.9$ ,  $\vartheta = 45.0^\circ$ ,  $\varphi = 0^\circ$ . ST2BML verwendet eine Möbius-Jacobi-Quadraturformel für die Integraldarstellung (6.2-23) mit  $N_{quad} = 30$  Stützstellen. BS22JP liegt die Jacobi-Polynom-Darstellung (6.2-24) zugrunde. BS22IS basiert auf den beiden einfachen Reihenentwicklungen (6.2-25). Zeitangaben in Mikrosekunden.

$\beta$	Zeit	ST2BML	Zeit	BS22JP	Zeit	BS22IS	$N_{term}$
1.60	1386	-0.161674913298D-05	258	-0.161331679140D-05	589	-0.161674913298D-05	22
1.70	1359	-0.120151039881D-05	239	-0.120150959455D-05	803	-0.120151039881D-05	31
1.80	1359	-0.899928393474D-06	239	-0.899928385853D-06	1027	-0.899928393474D-06	40
1.90	1361	-0.679948034232D-06	238	-0.679948034080D-06	1227	-0.679948034232D-06	48
2.00	1352	-0.518509940142D-06	239	-0.518509940134D-06	1469	-0.518509940142D-06	57
2.50	1408	-0.153868680265D-06	270	-0.153868680265D-06	2661	-0.153868680265D-06	104
3.00	1368	-0.562816953685D-07	239	-0.562816953685D-07	4055	-0.562816953685D-07	161
3.50	1357	-0.242123804729D-07	238	-0.242123804729D-07	5710	-0.242123804729D-07	227
4.00	1358	-0.117666320053D-07	249	-0.117666320053D-07	7611	-0.117666320053D-07	303
4.50	1367	-0.627335329214D-08	238	-0.627335329214D-08	9734	-0.627335329214D-08	388
5.00	1356	-0.359433037425D-08	238	-0.359433037425D-08	12130	-0.359433037425D-08	483
6.00	1365	-0.138627684779D-08	238	-0.138627684779D-08	17564	-0.138627684779D-08	701
7.00	1355	-0.625050579270D-09	239	-0.625050579270D-09	23941	-0.625050579270D-09	956
8.00	1356	-0.315149013506D-09	239	-0.315149013506D-09	31251	-0.315149013506D-09	1248
9.00	1357	-0.172813190401D-09	256	-0.172813190401D-09	39501	-0.172813190401D-09	1578

**Tabelle 6.4.IX** Vergleich von Berechnungsverfahren für Überlappungsintegrale mit verschiedenen Exponentialparametern der  $B$ -Funktionen

Berechnet wird das Überlappungsintegral  $S_{5,4,3}^{5,2,0}(1.50, \beta, \mathbf{R})$  mit  $R = 9.9$ ,  $\vartheta = 45.0^\circ$ ,  $\varphi = 0^\circ$ . ST2BML verwendet eine Möbius-Jacobi-Quadraturformel für die Integraldarstellung (6.2-23) mit  $N_{quad} = 30$  Stützstellen. BS22JP liegt die Jacobi-Polynom-Darstellung (6.2-24) zugrunde. BS22IS basiert auf den beiden einfachen Reihenentwicklungen (6.2-25). Zeitangaben in Mikrosekunden.

$\beta$	Zeit	ST2BML	Zeit	BS22JP	Zeit	BS22IS	$N_{term}$
1.60	1328	-0.332015628123D-06	218	-0.109242444636D-03	400	-0.332015628123D-06	22
1.70	1307	-0.283753133933D-06	207	-0.285789308263D-06	541	-0.283753133933D-06	31
1.80	1313	-0.241059171193D-06	207	-0.241062065691D-06	689	-0.241059171193D-06	40
1.90	1311	-0.204019470595D-06	207	-0.204019486265D-06	821	-0.204019470595D-06	48
2.00	1309	-0.172320836362D-06	207	-0.172320836941D-06	968	-0.172320836362D-06	57
2.50	1305	-0.746235387947D-07	206	-0.746235387947D-07	1755	-0.746235387947D-07	104
3.00	1305	-0.342910495475D-07	208	-0.342910495475D-07	2675	-0.342910495475D-07	160
3.50	1307	-0.170217144382D-07	207	-0.170217144382D-07	3751	-0.170217144382D-07	225
4.00	1316	-0.908725303104D-08	207	-0.908725303104D-08	4982	-0.908725303104D-08	300
4.50	1308	-0.516754001491D-08	207	-0.516754001491D-08	6373	-0.516754001491D-08	384
5.00	1309	-0.310004596991D-08	212	-0.310004596991D-08	7910	-0.310004596991D-08	477
6.00	1309	-0.126894724622D-08	207	-0.126894724622D-08	11465	-0.126894724622D-08	692
7.00	1306	-0.592873733604D-09	224	-0.592873733604D-09	15595	-0.592873733603D-09	943
8.00	1304	-0.305863423566D-09	207	-0.305863423566D-09	20348	-0.305863423566D-09	1230
9.00	1306	-0.170367459114D-09	207	-0.170367459114D-09	25704	-0.170367459114D-09	1554

Wichtiger als der Zeitaufwand ist die Verlässlichkeit, also die erzielte Genauigkeit. Hier ist nun das Programm ST2BML den anderen beiden Programmen überlegen. Denn für kleine Unterschiede der Exponentialparameter kommen die numerischen Instabilitäten der Jacobi-Polynom-Darstellung deutlich zum Vorschein. Man stellt stets Stellenverluste fest. Insbesondere für große Werte der Drehimpulsquantenzahlen erhält man völlig unsinnige Resultate.

Auch das Unterprogramm BS22IS liefert nicht immer völlig stabile Ergebnisse. Für hohe Werte von  $N_{term}$  kann es zu deutlichen Rundungsfehlern aufgrund der hohen Zahl zu addierender Terme kommen. Dies erkennt man z. B. an den letzten Einträgen von Tabelle 6.4.VI, die zeigen, daß u. U. nur sechsstellige Genauigkeit durch BS22IS erzielt wird.

Zu bemerken ist, daß diese Instabilitäten anscheinend stark von der Wortlänge abhängen, mit der der Computer arbeitet. Denn ein Vergleich mit Ergebnissen älterer Rechnungen (Weniger 1982) zeigt, daß bei der in den damaligen Rechnungen verwendeten Genauigkeit (ca. 23–24 Stellen) die Instabilitäten nicht so stark in Erscheinung traten wie bei den vorliegenden Rechnungen, bei denen etwa die 12–13 führenden Stellen von 16 möglichen verlässlich sein sollten.

Andererseits ist es auch keine Lösung, einfach die verwendete Genauigkeit auf QUADRU-  
PLE PRECISION zu erhöhen. Denn dann gehen die benötigten Rechenzeiten ebenfalls stark in die Höhe. Außerdem ist unwahrscheinlich, daß man allein durch die Erhöhung der Genauigkeit die numerischen Instabilitäten wirklich vollständig in den Griff bekommt.

Zu bemerken ist ferner, daß  $N_{quad} = 30$  ein hoher Wert von Stützstellen ist. Wie Tabelle 6.4.II zeigt, ist es sicherlich möglich, ohne Verzicht auf Genauigkeit diesen Wert für kleine Unterschiede der Exponentialparameter wesentlich kleiner zu wählen. Dies wirkt sich dann selbstverständlich positiv auf die Rechenzeiten aus.

Als Fazit bleibt folgendes festzuhalten: Reihendarstellungen sind für kleine Unterschiede der Exponentialparameter nützlich, insbesondere in Verbindung mit nichtlinearen Beschleunigungsverfahren. Die Jacobi-Polynom-Darstellung ist sehr effizient für große Unterschiede der Parameter, hat aber Instabilitäten, so daß der Bereich zuverlässiger Anwendung in Abhängigkeit vom jeweiligen Rechner jeweils gesondert bestimmt werden muß. Möbius-Regeln in Verbindung mit der eindimensionalen Integraldarstellung (6.2-23) erlauben eine schnelle und verlässliche Berechnung von Überlappungsintegralen für kleine als auch für große Unterschiede der Exponentialparameter.



## 6.5. Fourier-Transformierte eines Produkts zweier $B$ -Funktionen: Numerische Methoden und Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden numerische Methoden und Ergebnisse beschrieben, die auf der eindimensionalen Integraldarstellung (6.1-3) von Trivedi und Steinborn bzw. der kompakten Darstellung (6.1-11) für die Fourier-Transformierte zweier  $B$ -Funktionen beruhen.

### 6.5.1. Numerische Methoden

Die numerischen Eigenschaften dieser Integraldarstellung sind schon intensiv untersucht worden (Grotendorst 1985, Abschnitt 4.2; Grotendorst und Steinborn 1985, Abschnitt IV). Die Fourier-Transformierte des zweizentrierten Produktes wurde als (Grotendorst und Steinborn 1985, S. 205, Gl. (4.6))

$$S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}, \mathbf{p}) = C \cdot \int_0^1 ds \frac{g(s) e^{-i\mathbf{s} \cdot \mathbf{p} \cdot \mathbf{R}}}{[\gamma(s)]^{2(n_1+n_2+\ell_1+\ell_2)+1}} \quad (6.5-1)$$

mit

$$[\gamma(s)]^2 = p^2 s(1-s) + \alpha^2 s + \beta^2 (1-s) \quad (6.5-2)$$

geschrieben. Die Integrationsvariable  $s$  hier entspricht  $1-t$  in den oben angegebenen Formeln. Wegen der genauen Form der Konstante  $C$  und der Funktion  $g(s)$  sei hier auf die Literatur verwiesen, die Kombination  $C \cdot g(s)$  kann aber auch eindeutig aus Gl. (6.1-3) abgelesen werden. Als numerisch wichtige Bestandteile des Integranden wurden die Faktoren

$$w(s) = e^{-i\mathbf{s} \cdot \mathbf{p} \cdot \mathbf{R}} \quad (6.5-3)$$

und

$$h(s) = 1/[\gamma(s)]^{2(n_1+n_2+\ell_1+\ell_2)+1} \quad (6.5-4)$$

festgestellt (Grotendorst und Steinborn 1985, S. 206). Für große Werte von  $\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}$  oszilliert die Funktion  $w(s)$  heftig. Ferner wurde bemerkt, daß die Funktion  $g(s) \cdot h(s)$  für größere Werte von  $p = |\mathbf{p}|$  in der Nähe von  $s = 0$  und/oder  $s = 1$  scharfe Spitzen aufweist. Die Schärfe dieser Spitzen hängt von den Quantenzahlen  $n_1, n_2, \ell_1$  und  $\ell_2$ , aber auch von den Exponentialparametern  $\alpha$  und  $\beta$  sowie ihrem Verhältnis  $\alpha/\beta$  ab (Grotendorst und Steinborn 1985, S. 207). Graphische Darstellungen dieser Spitzen wurden angegeben (Grotendorst 1985, S. 69, Abb. (4.1), S. 70, Abb. (4.2)).

Als Folgerung aus diesem numerisch schwierigen Verhalten wurden automatische Quadratverfahren für die Auswertung der Integraldarstellung (6.1-3) angewendet. Es handelte sich

um den Algorithmus AINOS (Piessens und Branders 1975) aus der Familie der QUADPACK-Programme (Piessens *et al.* 1983). Dieser Algorithmus basiert auf einer Kombination von Methoden – modifizierter Clenshaw-Curtis-Integration (Clenshaw und Curtis 1960; Branders und Piessens 1975), Gauß-Legendre- und Gauß-Kronrod-Quadratur (Kronrod 1965),  $\epsilon$ -Algorithmus (Wynn 1956) – und ist besonders geeignet für die numerische Berechnung von Integralen der Form

$$S(\omega) = \int_a^b \sin(\omega x) f(x) dx, \quad C(\omega) = \int_a^b \cos(\omega x) f(x) dx, \quad (6.5-5)$$

also der reellen Fourier-Transformierten. Dieser Algorithmus ist im Programm D01ANF der NAG-Bibliothek (NAG 1983) implementiert.

Wir werden sehen, daß man sehr gute Quadraturresultate erzielen kann, wenn man die Oszillationen gar nicht besonders berücksichtigt. Die Spitzen sind in einem gleich zu besprechenden Sinn wesentlich wichtiger. Wie wir in Abschnitt 5.1 gesehen haben, hängen die Spitzen mit dem Auftreten der Gewichtsfunktion (5.1-2) zusammen.

Wie ist dieser erstaunliche Erfolg von Methoden zu erklären, die die oszillatorische Natur des Integranden nicht speziell berücksichtigen und im wesentlichen nur von der Gewichtsfunktion (5.1-2) ausgehen? Die Erklärung ist letztlich einfach. Die Oszillationen sind nur für große Werte von  $p \cdot R$  störend, also normalerweise (außer für sehr große Werte von  $R$ ) besonders für große Werte von  $p$ . Für diese treten aber scharfe Spitzen auf. Nur in der Region dieser Spitzen ist der Integrand von Bedeutung. Die Spitzen setzen gewissermaßen ein Fenster. Nur dann, wenn in diesem Fenster –also in der kleinen Region der Spitzen– der Integrand oft oszilliert, kann der oszillierende Beitrag numerisch störend in Erscheinung treten. Man muß demnach die Wellenlänge der Oszillationen, also  $2\pi/(p \cdot R)$ , vergleichen mit den typischen Abmessungen der Region der Spitzen. Wir betrachten den Fall  $p^2 \gg \max(\alpha^2, \beta^2)$ . Ein Blick auf die Gewichtsfunktion  $w(t; m, n, \alpha, \beta, p)$  aus Gl. (5.1-2) lehrt, daß Spitzen dann nicht auftreten können, wenn man im Nenner  $\alpha^2(1-t)$  und  $\beta^2 t$  beide gegen  $p^2 t(1-t)$  vernachlässigen kann. Die Spitze in der Nähe von  $t = 1$  hat demnach eine Ausdehnung der Größenordnung  $\beta^2/p^2$ , die nahe von  $t = 0$  eine Ausdehnung der Ordnung  $\alpha^2/p^2$ . Die Größe der Fenster ist also proportional zu  $p^{-2}$ . Diese schrumpfen also schneller als die Wellenlänge. Die Zahl der Halbwellen im Fenster bei  $t \approx 1$  ist von der Größenordnung  $p \cdot R\beta^2/(\pi p^2)$ , die im Fenster bei  $t \approx 0$  von der Größenordnung  $p \cdot R\alpha^2/(\pi p^2)$ . Nur wenn eine dieser Zahlen groß ist, also im betrachteten Fall nur für sehr große  $R$ , stören die Spitzen deutlich.

Mit anderen Worten: Die Berücksichtigung der Spitzen ist in erster Näherung wesentlich wichtiger als die Berücksichtigung der Oszillationen außer für sehr große Werte von  $R$ . Dies

soll nicht heißen, daß die Oszillationen überhaupt nicht in Erscheinung treten, aber ihr Einfluß wird durch die sich ansonsten eher ungünstig auswirkenden Spitzen stark beschnitten.

Wir haben in Abschnitt 5.1 Quadraturverfahren kennengelernt, die günstige Eigenschaften haben für Integranden mit einer scharfen Spitze am Rande. Diese Quadraturverfahren beruhen auf Möbius-Transformationen, die von einem Parameter abhängen. Durch geeignete Wahl des Parameters kann man diese Spitzen stark verbreitern bzw. für eine ausreichend große Zahl von Knoten der Quadraturregel in der Spitzenregion sorgen. In Abschnitt 5.1.3 sind Regeln zur Wahl des Parameters angegeben. Eine Gruppe von Regeln verfolgt das Ziel, daß der transformierte Integrand sein Maximum in der Mitte des Integrationsintervalles hat (Regeln  $W$ ,  $W'$  und  $W''$ ). Eine andere Regel wählt den Parameter so, daß die nächstgelegene Singularität des Integranden möglichst weit vom Integrationsintervall entfernt liegt (Regel  $S$ ).

In Abschnitt 5.2.3 ist beschrieben, wie man Regel  $W''$  und Regel  $W'$  im Falle der Gewichtsfunktion (5.1-2) anwenden kann. Hat die Gewichtsfunktion genau ein Maximum im Integrationsintervall, so erzwingt man mit Regel  $W''$ , daß die transformierte Gewichtsfunktion genau ein Maximum in der Mitte des Integrationsintervalles hat. Im Falle zweier Maxima kann man das Integrationsintervall an der Position des Minimums dazwischen aufspalten. In jedem Teilintervall kann man dann der Einfachheit halber die Regel  $W'$  anwenden. Dadurch wird in jedem Teilintervall die Position des Maximums auf den Mittelpunkt des transformierten Intervalls abgebildet.

In Abschnitt 5.1 wurde die Feststellung getroffen, daß die Verwendung der Regel  $W$  der Anwendung der Regel  $W'$  normalerweise überlegen ist. Leider ist Regel  $W$  im Falle der Gewichtsfunktion (5.1-2) nicht so leicht zu implementieren. Denn man braucht Informationen über die Halbwertsbreite der betrachteten Spitze. Hier hat sich im Falle zumindest dieser Gewichtsfunktion die folgende Modifikation der Regel  $W'$  gut bewährt. Anstelle die Position der Spitze selbst auf die Mitte des transformierten Intervalles abzubilden, bilde man den Punkt auf die Mitte des transformierten Intervalles ab, der um einen bestimmten Faktor  $0 < \tau \leq 1$  näher zur Intervallmitte des nicht transformierten Intervalles liegt. In der Nomenklatur des Abschnitts 5.1.3 kann man also die folgende, modifizierte Regel aufstellen: Hat die Gewichtsfunktion eine scharfe Spitze nahe an einer Grenze des Intervalles  $(-1, 1)$  bei der Position  $x = x_0$ , so wähle man  $\xi = \tau x_0$ . Diese skalierte Version von Regel  $W'$  ist sehr einfach zu implementieren, sofern man nur die Position der Spitzen kennt. Man hat nun einen zusätzlichen Freiheitsgrad, nämlich den Parameter  $\tau$ . Die ursprüngliche Regel  $W'$  entspricht  $\tau = 1$ . Interessanterweise erhält man im Falle der Gewichtsfunktion (5.1-2) gute Resultate, wenn man durchweg  $\tau = 0.9$  wählt. Anscheinend kann man mit dieser skalierten Regel  $W'$  die besseren Resultate der Regel  $W$  simulieren. Ob diese Modifikation von Regel  $W'$  von breiterem Interesse ist, kann man nicht so ohne weiteres sagen. Vergleicht man die

Tabelle 5.1.IX, so sieht man, daß auch im Falle der Funktion (5.1-25) ein Wert von  $\tau = 0.9$  die Regel W erfolgreich simuliert, im Fall der Funktion (5.1-28) dagegen nicht.

In Abschnitt 6.4 zeigte sich, daß die Regel S zur Wahl des Parameters der Möbius-Transformation vor allem in Verbindung mit Jacobi-Regeln eine sehr effiziente Quadraturmethode für Integrale mit der Gewichtsfunktion (6.4-1) liefert. Liegt wie im Falle der Integraldarstellung (6.1-11) der Fourier-Transformierten eines zweizentrierten Produktes von  $B$ -Funktionen dagegen eine Gewichtsfunktion vom Typ (5.1-2) vor, so ist die Analyse dadurch etwas erschwert, daß diese Funktion statt einer Singularität gleich zwei hat, wie aus den Gleichungen (5.1-3) und (5.1-4) hervorgeht. Wie wir noch sehen werden, erhält man als Lohn für die etwas umständliche Analyse aber eine neue Quadraturmethode, die für die Fourier-Transformierten zweizentrierter Dichten relativ schnell konvergiert. Es ist zu vermuten, daß diese neue Variante der Möbius-Quadratur, die auf Regel S basiert, auch für die komplizierteren Integraltypen in Zukunft nutzbringend eingesetzt werden kann.

Eine erste, wichtige Beobachtung ist, daß die einzigen Singularitäten des gesamten Integranden der Integraldarstellung (6.1-11) bei den Werten von  $t$  gelegen sind, für die  $\gamma(\alpha, \beta, t, p) = 0$  gilt. Die Singularitäten der Gewichtsfunktion sind sogar die einzigen Singularitäten des Integranden. Denn Überlappungsintegrale mit gleichen Exponentialparametern sind meromorphe Funktionen des Parameters, wie z. B. die Betrachtung des Faltungstheorems (6.2-12) lehrt. Nur für verschwindenden Wert des Exponentialparameters haben sie einen Pol höchstens dritter Ordnung.

Die beiden Singularitäten  $t_1$  und  $t_2$  der Gewichtsfunktion (5.1-2) sind als Nullstellen des quadratischen Polynoms

$$P(t) = p^2 t(1-t) + \alpha^2(1-t) + \beta^2 t = -p^2(t-t_1)(t-t_2) \quad (6.5-6)$$

gegeben. Die beiden Nullstellen liegen auf der reellen  $t$ -Achse außerhalb des Intervall  $(0, 1)$ :

$$t_1 < 0 < 1 < t_2. \quad (6.5-7)$$

Wir betrachten eine Möbius-Transformation

$$t = \varphi(s, \eta) = \frac{s}{s + (1-s)\eta} \quad (6.5-8)$$

des Intervalls  $(0, 1)$  auf sich selbst. Der Punkt  $s_\infty = \eta/(\eta-1)$  außerhalb dieses Intervalls wird auf  $t = \pm\infty$  abgebildet. Die beiden Punkte  $t_1$  und  $t_2$  sind die Bilder der neuen Positionen der Singularitäten  $s_1$  bzw.  $s_2$ . Die neue Gewichtsfunktion hat außerdem die Singularität  $s_\infty$ . Da die Ableitung

$$\varphi'(s, \eta) = \frac{\eta}{[s + (1-s)\eta]^2} \quad (6.5-9)$$

der Möbius-Transformation nach  $s$  überall positiv ist, gilt auch

$$s_1 < 0 < 1 < s_2. \quad (6.5-10)$$

Außerdem liegt  $s_\infty$  außerhalb des Intervalles  $(s_1, s_2)$ . Man möchte die nächste Singularität möglichst weit vom Intervall  $(0, 1)$  entfernen halten (Regel S). Daraus folgt, daß die Abstände der beiden Punkte  $s_1$  und  $s_2$  von der Intervallmitte gleich sein müssen:

$$1/2 - s_1 = s_2 - 1/2. \quad (6.5-11)$$

Es folgt

$$1 = s_1 + s_2 = \frac{t_1}{t_1 + (1 - t_1)1/\eta} + \frac{t_2}{t_2 + (1 - t_2)1/\eta}. \quad (6.5-12)$$

Multipliziert man diese Gleichung mit dem Hauptnenner und dann mit  $\eta^2$ , so ergibt sich eine quadratische Gleichung in  $\eta$ :

$$(\eta t_1 + 1 - t_1)(\eta t_2 + 1 - t_2) = \eta t_1(\eta t_2 + 1 - t_2) + \eta t_2(\eta t_1 + 1 - t_1). \quad (6.5-13)$$

Dies vereinfacht sich zu

$$\eta^2 = \frac{(1 - t_1)(1 - t_2)}{t_1 t_2} > 0. \quad (6.5-14)$$

Im Zähler steht bis auf den Faktor  $-p^2$  der Wert des quadratischen Polynoms  $P(t)$  bei  $t = 1$ , im Nenner bis auf denselben Faktor der Wert des Polynoms bei  $t = 0$ . Es folgt die überraschend einfache Formel

$$\eta = \frac{\beta}{\alpha}. \quad (6.5-15)$$

Für diesen Wert von  $\eta$  haben die beiden Singularitäten den gleichen Abstand von der Intervallmitte. Dann gilt

$$s_2 - 1/2 = \frac{1}{1 - q} - 1/2 = \frac{1 - 1/2(1 - q)}{1 - q} = \frac{1}{2} \frac{1 + q}{1 - q} \quad (6.5-16)$$

mit

$$q = \left( \frac{t_1(1 - t_2)}{t_2(1 - t_1)} \right)^{1/2}. \quad (6.5-17)$$

Es gilt  $0 < q < 1$ .

Für  $\beta = \alpha$  folgt  $\eta = 1$ . Dies entspricht der identischen Abbildung. Die identische Abbildung führt aber zu keinem verbesserten Quadraturverfahren. Denn die beiden Singularitäten

$t_1$  und  $t_2$  haben in diesem Fall automatisch den gleichen Abstand von der Intervallmitte. Es gilt nämlich

$$t_{1,2} = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{\alpha^2}{p^2}}. \quad (6.5-18)$$

Wie aus Tabelle 5.1.II hervorgeht, rücken für  $p \rightarrow \infty$  diese Singularitäten sehr dicht an die Ränder des Intervalls  $(0, 1)$  heran und verlangsamen so die Konvergenz der Quadraturregeln. Hier bietet sich an, eine Aufspaltung des Integrationsintervalles für genügend große  $p$  vorzunehmen und in jedem Teilintervall gesondert eine Möbius-Transformation durchzuführen.

Dann stellen sich die folgenden Fragen: Wo soll man das Intervall aufspalten? Wie groß muß  $p$  sein, damit sich die Aufspaltung lohnt? Welchen Wert sollte man  $\eta$  geben, wenn man das Intervall aufspaltet?

Im Falle identischer Exponentialparameter spaltet man das Intervall aus Symmetriegründen bei  $t = 1/2$  auf. Für  $0 < t < 1/2$  verwendet man dann die lineare Koordinatentransformation

$$t = u/2 \quad (0 < u < 1), \quad (6.5-19)$$

im Teilintervall  $(1/2, 1)$  dagegen

$$t = (1 + v)/2 \quad (0 < v < 1), \quad (6.5-20)$$

um jeweils die Teilintervalle auf ein Intervall  $(0, 1)$  abzubilden. Die Positionen der Singularitäten in den beiden neuen Intervallen bestimmt man als Nullstellen der quadratischen Polynome  $P(u/2)$  und  $P((1 + v)/2)$ . Es ergeben sich  $u_1 = 2t_1$ ,  $u_2 = 2t_2$  bzw.  $v_1 = 2t_1 - 1$  und  $v_2 = 2t_2 - 1$  als Positionen der Singularitäten. In jedem Teilintervall führt man jetzt eine Möbius-Transformation durch. Dies kann man schreiben als

$$u = \varphi(u', \zeta), \quad v = \varphi(v', \vartheta). \quad (6.5-21)$$

Jetzt ergeben sich ganz analog zur obigen Vorgehensweise die Parameter  $\zeta$  bzw.  $\vartheta$  der Möbius-Transformationen aus der Forderung, daß die beiden Singularitäten nach der Transformation den gleichen Abstand von der Mitte des  $u$ - bzw. des  $v$ -Intervalls haben. Man erhält

$$\zeta = \left( \frac{(1 - u_1)(1 - u_2)}{u_1 u_2} \right)^{1/2}, \quad \vartheta = \left( \frac{(1 - v_1)(1 - v_2)}{v_1 v_2} \right)^{1/2}. \quad (6.5-22)$$

Der gemeinsame Abstand der Singularitätenpaare von den jeweiligen Intervallmitten beträgt analog

$$u'_2 - 1/2 = \frac{1}{2} \frac{1 + q'}{1 - q'}, \quad v'_2 - 1/2 = \frac{1}{2} \frac{1 + q''}{1 - q''}, \quad (6.5-23)$$

mit

$$q' = \left( \frac{u_1(1-u_2)}{u_2(1-u_1)} \right)^{1/2}, \quad q'' = \left( \frac{v_1(1-v_2)}{v_2(1-v_1)} \right)^{1/2}. \quad (6.5-24)$$

Für  $\beta = \alpha$  kann man  $t_1 = (1-r)/2$  und  $t_2 = (1+r)/2$  mit  $r > 1$  ansetzen. Man erhält dann  $u_1 = 1-r$ ,  $u_2 = 1+r$ ,  $v_1 = -r$  und  $v_2 = r$  sowie  $1-u_1 = v_2$ ,  $1-u_2 = v_1$ ,  $1-v_1 = u_2$  und  $1-v_2 = u_1$ . Folglich gilt  $q' = q''$ . Demnach haben die Singularitäten in den neuen Intervallen nach den Möbius-Transformationen alle den gleichen Abstand von der Intervallmitte. Dies ist eine Folge der Wahl  $t = 1/2$  als Teilungspunkt. Es gilt ferner  $q'^2 = q$ :

$$\left( \frac{t_1(1-t_2)}{t_2(1-t_1)} \right)^{1/2} = \frac{u_1(1-u_2)}{u_2(1-u_1)} \quad (6.5-25)$$

ist äquivalent zu

$$\left( \frac{(1-r)/2 \cdot (1-(1+r)/2)}{(1+r)/2 \cdot (1-(1-r)/2)} \right)^{1/2} = -\frac{1-r}{1+r}.$$

Dies ist aber erfüllt wegen  $r > 1$  und

$$\left( \frac{(1-r)(1-r)}{(1+r)(1+r)} \right)^{1/2} = -\frac{1-r}{1+r}. \quad (6.5-26)$$

Die Parameter der einzelnen Möbius-Transformationen sind dann

$$\zeta = (1-r^{-2})^{-1/2}, \quad \vartheta = 1/\zeta \quad (6.5-27)$$

mit

$$r = \sqrt{1 + \frac{4\alpha^2}{p^2}}. \quad (6.5-28)$$

Für kleine  $p$  ist sicherlich ein einzelnes Intervall optimal, für große  $p$  dagegen eine Teilung des Intervalls. Wo genau der kritische Wert von  $p$  liegt, bei dem beides gleich gut ist, bleibt numerischen Experimenten vorbehalten.

Für  $\beta \neq \alpha$  kann man zuerst eine Möbius-Transformation mit  $\eta = \beta/\alpha$  vornehmen. Nach der Transformation haben die beiden Singularitäten denselben Abstand von der Intervallmitte. Statt des quadratischen Polynom  $P(t)$  steht dann ein anderes quadratisches Polynom im Nenner:

$$Q(s) = \eta^{-1}(s + (1-s)\eta)^2 P(s/(s + (1-s)\eta)) = (p^2 + (\alpha - \beta)^2)s(1-s) + \alpha\beta. \quad (6.5-29)$$

Wie man sofort sieht, ist das genau von der Gestalt eines Polynoms  $P(t)$  für den Fall gleicher Exponentialparameter, wenn man die Ersetzungen

$$p'^2 = p^2 + (\alpha - \beta)^2, \quad \alpha'^2 = \alpha\beta, \quad (6.5-30)$$

vornimmt. Neben den beiden Singularitäten, die durch die Nullstellen des Polynoms  $Q(s)$  hervorgerufen werden, gibt es nach der Möbius-Transformation noch die Singularität bei  $s_\infty = \beta/(\beta - \alpha)$ . Diese ist wegen

$$s_\infty = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\alpha + \beta}{\alpha - \beta} \right) \quad (6.5-31)$$

und

$$s_{2,1} = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{\alpha\beta}{p^2 + (\alpha - \beta)^2}} = \frac{1}{2} \left( 1 \pm \sqrt{\frac{p^2 + (\alpha + \beta)^2}{p^2 + (\alpha - \beta)^2}} \right) \quad (6.5-32)$$

tatsächlich stets außerhalb des Intervalls  $(s_1, s_2)$ , wie oben behauptet. Es gilt nämlich für  $y > 0$  und  $A^2 > B^2$  ganz allgemein

$$\sqrt{\frac{y^2 + A^2}{y^2 + B^2}} < \left| \frac{A}{B} \right| \quad (6.5-33)$$

wegen

$$\frac{d}{dy} \sqrt{\frac{y^2 + A^2}{y^2 + B^2}} = \frac{y(B^2 - A^2)}{(y^2 + B^2)^2} \sqrt{\frac{y^2 + B^2}{y^2 + A^2}} < 0. \quad (6.5-34)$$

Wenn man sich im Einklang mit Regel S nur um die nächstgelegenen Singularitäten kümmert, so braucht man also die Singularität bei  $s_\infty$  nicht zu behandeln. Damit hat man also den Fall ungleicher Exponentialparameter auf den gleicher Exponentialparameter zurückgeführt, soweit es die Behandlung der Singularitäten angeht.

Dies heißt zunächst, daß man im Falle der Aufspaltung des Intervalls dies bei  $s = 1/2$  bzw. bei  $t = 1/(1 + \eta) = \alpha/(\alpha + \beta)$  aufspaltet. In den einzelnen Teilintervallen sind dann nach geeigneter linearer Skalierung<sup>8</sup> Möbiustransformationen mit

$$\zeta = (1 - r'^{-2})^{-1/2}, \quad \vartheta = 1/\zeta, \quad (6.5-35)$$

vorzunehmen, wobei

$$r'^2 = 1 + \frac{4\alpha'^2}{p'^2} = \frac{p'^2 + 4\alpha'^2}{p'^2} \quad (6.5-36)$$

<sup>8</sup> Jeweils auf das Intervall  $(0,1)$ .



gilt. Es folgt

$$\zeta = \left( \frac{p'^2 + 4\alpha'^2}{4\alpha'^2} \right)^{1/2}, \quad \vartheta = 1/\zeta, \quad (6.5-37)$$

bzw.

$$\zeta = \left( \frac{p^2 + (\alpha + \beta)^2}{4\alpha\beta} \right)^{1/2}, \quad \vartheta = 1/\zeta. \quad (6.5-38)$$

Es mag noch interessieren, daß bei dieser Wahl von  $\zeta$  und  $\vartheta$  die beiden Punkte

$$t_{<} = \frac{\alpha}{\alpha + (1 + 2\zeta)\beta}, \quad t_{>} = \frac{\alpha(1 + 2\zeta)}{\alpha(1 + 2\zeta) + \beta} \quad (6.5-39)$$

des Intervalls (0,1) durch die Transformation auf die Mittelpunkte der beiden Teilintervalle abgebildet werden.

Wie schon oben bemerkt, kann man den kritischen Wert von  $p$ , bei dem man beginnt, statt eines Intervalles zwei zu benutzen, nur durch numerische Experimente bestimmen. Hier hat sich die Vorgehensweise bewährt, für  $p^2 > 2(\alpha^2 + \beta^2)$  das Intervall in zwei Intervalle aufzuspalten, andernfalls dagegen ein einziges Intervall zu verwenden. Die Aufspaltung erfolgt bei  $t = \alpha/(\alpha + \beta)$ , wie oben ausgeführt.

Im Gegensatz zu den Regeln vom Typ W, die oben besprochen wurden, erfordert die Implementierung dieses Verfahrens, das auf Regel S basiert, nicht die Lösung einer kubischen Gleichung. Nur eine Quadratwurzel muß berechnet werden, und zwar die in Gl. (6.5-38). Alles weitere kann man mit den vier Grundrechenarten erledigen.

## 6.5.2. Numerische Ergebnisse

In den Tabellen 6.5.I bis 6.5.VI werden Ergebnisse für die Integraldarstellung (6.1-11) für die Fourier-Transformierte eines zweizentrierten Produktes zweier  $B$ -Funktionen präsentiert, die mit den auf Möbius-Transformationen beruhenden Quadraturverfahren gewonnen wurden. In den Tabellen 6.5.I bis 6.5.III wird der Fall gleicher Exponentialparameter behandelt. Diese drei Tabellen können unmittelbar mit bekannten Ergebnissen (Grotendorst 1985, S. 75, Tabelle (4.1)) verglichen werden, die mit automatischen Quadraturverfahren wie oben beschrieben erzielt wurden. In den Tabellen 6.5.IV bis 6.5.VI wird der Fall verschiedener Exponentialparameter behandelt. Auch diese drei Tabellen kann man direkt mit der Literatur vergleichen (Grotendorst 1985, S. 76, Tabelle (4.2)). Für jedes Integral werden in jeder Tabelle jeweils zwei Werte angegeben, so daß man die Konvergenz der Quadraturverfahren beurteilen kann. Außerdem folgen meist zwei Integrale aufeinander, die sich nur im Wert von  $p$  unterscheiden, um so die Abhängigkeit von diesem wichtigen Parameter zu illustrieren. Beim Vergleich mit den Daten, die mit den automatischen Verfahren erzielt wurden, fällt auf,

daß in den behandelten Beispielen besonders genaue Resultate bei Verwendung von Regel S erzielt wurden. Aber auch die anderen beiden Verfahren, die auf der modifizierten Regel  $W'$  mit Skalierungsfaktor  $\tau = 0.9$  bzw. der Kombination der Regeln  $W''$  und  $W'$  beruhen, schneiden noch sehr gut ab.

In Tabelle 6.5.I sind die genaueren Werte fast alle auf acht Stellen genau. Einzige Ausnahme ist das vierte Integral, das nur auf sechs Stellen konvergiert ist. Man sollte allerdings beachten, daß dies der gleichen absoluten Genauigkeit entspricht wie der des dritten Integrals, das nur einen kleineren Wert von  $p$  aufweist. Der Verwendung z. B. in Quadratursummen tut die etwas geringere relative Genauigkeit demnach keinen Abbruch. Die Resultate in Tabelle 6.5.II sind etwas schlechter, vor allem für große  $p$ . In Tabelle 6.5.III stimmt für alle Integrale der jeweils genauere Wert in neun von zehn Stellen mit den Ergebnissen in der Literatur überein. Das Bild, was sich bei den Integralen mit gleichen Exponentialparametern abzeichnet, wiederholt sich im Falle ungleicher Exponentialparameter. In Tabelle 6.5.IV ist der jeweils genauere Wert des Integrals immer auf mindestens sieben Stellen genau, die Resultate in Tabelle 6.5.V sind marginal schlechter. In Tabelle 6.5.VI stimmen die genaueren Werte jeweils bis auf die letzte Stelle (ausschließlich) mit den Daten in der Literatur überein, fast alle „ungenaueren“ Werten sind ebensogut. Man muß berücksichtigen, daß die verwendeten Möbius-Legendre-Regeln für diese hohen Genauigkeiten nur zwischen 30 und 48 Auswertungen des Integranden (sprich Berechnungen mindestens ebensovieler Überlappungsintegrale mit gleichen Exponentialparametern) benötigen. Die automatischen Verfahren dagegen brauchen – von einer Ausnahme abgesehen – stets sehr viel mehr Auswertungen, nämlich in den beiden zitierten Tabellen zwischen 75 und 555 Auswertungen des Integranden.

Vergleicht man die drei verschiedenen Varianten der Möbius-Legendre-Quadratur miteinander, so muß man sagen, daß alle drei ähnlich gut sind. In den betrachteten Fällen schneidet die Regel S besonders gut ab. Es gibt aber Testfälle, in denen die Kombination der Regeln  $W''$  und  $W'$  besser ist als die Verfahren, die auf Regel S oder der Regel  $W'$  mit Skalierung beruhen, insbesondere für große  $p$ .

Zu bemerken ist, daß für höhere Drehimpulsquantenzahlen aufgrund der sechs gekoppelten inneren Summen in der Integraldarstellung von Trivedi und Steinborn die Berechnungszeiten deutlich in die Höhe gehen. Eine Möglichkeit, diese Schwierigkeit zu umgehen, liegt in der gleichzeitigen Berechnung aller Fourier-Transformierten zu allen für  $\ell_1$  und  $\ell_2$  erlaubten Werten von  $m_1$  und  $m_2$  bei konstanten sonstigen Parametern. Dann kann man viele Zwischenergebnisse abspeichern und so mehrfach verwenden. Diese Möglichkeit ist noch nicht implementiert.

**Tabelle 6.5.I** Möbius-Legendre-Quadratur für gleiche Exponentialparameter: Regel W' (Skaliert)

Auswertung der Integraldarstellung (6.1-11) der Fourier-Transformierten eines zweizentriggen Produktes zweier  $B$ -Funktionen im Falle gleicher Exponentialparameter mit Möbius-Legendre-Quadraturregeln. Der Parameter der Möbius-Legendre-Regeln aufgrund Regel W' aus Abschnitt 5.1.3 wird mit 0.9 skaliert. Hat die Gewichtsfunktion eine Spitze, so ist die Ordnung der Regel NH. Im Falle zweier Spitzen wird das Integrationsintervall am Minimum aufgetrennt. In jedem Teilintervall wird dann eine Möbius-Legendre-Quadratur mit NL Stützstellen verwendet. Die Gesamtzahl  $N_{eval}$  zu berechnender Werte des Integranden ist demnach entweder NH oder  $2 \cdot NL$ . In der Spalte „Zeit“ ist die CPU-Zeit in Millisekunden angegeben. Hier gilt immer  $\vartheta_p = 90.0^\circ$ ,  $\varphi_p = 60.0^\circ$ ,  $\vartheta_R = 45.0^\circ$ ,  $\varphi_R = 60.0^\circ$  und  $R = 2.0$  a.u..

$n_1$	$\ell_1$	$m_1$	$n_2$	$\ell_2$	$m_2$	$\alpha$	$p$	Realteil	Imaginärteil	$N_{eval}$	NH	NL	Zeit
1	0	0	1	0	0	1.2	5.0	0.1359603519E-03	-0.5651458589E-04	40	30	20	4
1	0	0	1	0	0	1.2	5.0	0.1359603522E-03	-0.5651458598E-04	48	36	24	4
1	0	0	1	0	0	1.2	10.0	0.6784989190E-05	-0.6818785679E-05	40	30	20	4
1	0	0	1	0	0	1.2	10.0	0.6784988883E-05	-0.6818785370E-05	48	36	24	4
1	1	1	5	5	5	2.0	2.0	0.1010104514E-06	0.2094445488E-06	30	30	20	20
1	1	1	5	5	5	2.0	2.0	0.1010104517E-06	0.2094445489E-06	36	36	24	23
1	1	1	5	5	5	2.0	10.0	0.9990583493E-10	0.7499972446E-10	30	30	20	20
1	1	1	5	5	5	2.0	10.0	0.9990580869E-10	0.7499968947E-10	36	36	24	23
5	5	5	5	5	5	1.5	2.0	-0.1632035535E-09	0.1033750756E-08	30	30	20	63
5	5	5	5	5	5	1.5	2.0	-0.1632035535E-09	0.1033750756E-08	36	36	24	75
5	5	5	5	5	5	1.5	6.0	0.7786219305E-15	-0.1533779238E-14	40	30	20	84
5	5	5	5	5	5	1.5	6.0	0.7786219305E-15	-0.1533779238E-14	48	36	24	100
5	0	0	5	0	0	9.9	0.0	0.4194637911E-08	-0.2966056911E-38	30	30	20	4
5	0	0	5	0	0	9.9	0.0	0.4194637911E-08	-0.2966056911E-38	36	36	24	4

**Tabelle 6.5.II Möbius-Legendre-Quadratur für gleiche Exponentialparameter: Regel W''**

Auswertung der Integraldarstellung (6.1-11) der Fourier-Transformierten eines zweizentrierten Produktes zweier  $B$ -Funktionen im Falle gleicher Exponentialparameter mit Möbius-Legendre-Quadraturregeln. Hat die Gewichtsfunktion eine Spitze, so ist die Ordnung der Regel NH. Der Parameter der Möbius-Legendre-Regeln wird dann aufgrund Regel W'' aus Abschnitt 5.1.3 berechnet. Im Falle zweier Spitzen wird das Integrationsintervall am Minimum aufgetrennt. In jedem Teilintervall wird dann eine Möbius-Legendre-Quadratur mit NL Stützstellen verwendet. Die Parameter der Möbius-Legendre-Regeln werden in diesem Fall aufgrund Regel W' aus Abschnitt 5.1.3 berechnet. Die Gesamtzahl  $N_{eval}$  zu berechnender Werte des Integranden ist demnach entweder NH oder  $2 \cdot NL$ . In der Spalte „Zeit“ ist die CPU-Zeit in Millisekunden angegeben. Hier gilt immer  $\vartheta_p = 90.0^\circ$ ,  $\varphi_p = 60.0^\circ$ ,  $\vartheta_R = 45.0^\circ$ ,  $\varphi_R = 60.0^\circ$  und  $R = 2.0$  a.u..

$n_1$	$\ell_1$	$m_1$	$n_2$	$\ell_2$	$m_2$	$\alpha$	$p$	Realteil	Imaginärteil	$N_{eval}$	NH	NL	Zeit
1	0	0	1	0	0	1.2	5.0	0.1359603288E-03	-0.5651457628E-04	40	30	20	4
1	0	0	1	0	0	1.2	5.0	0.1359603513E-03	-0.5651458561E-04	48	36	24	4
1	0	0	1	0	0	1.2	10.0	0.6785367773E-05	-0.6819166148E-05	40	30	20	4
1	0	0	1	0	0	1.2	10.0	0.6785090936E-05	-0.6818887932E-05	48	36	24	4
1	1	1	5	5	5	2.0	2.0	0.1010104515E-06	0.2094445489E-06	30	30	20	20
1	1	1	5	5	5	2.0	2.0	0.1010104517E-06	0.2094445489E-06	36	36	24	24
1	1	1	5	5	5	2.0	10.0	0.9990682586E-10	0.7499909777E-10	30	30	20	20
1	1	1	5	5	5	2.0	10.0	0.9990572273E-10	0.7499895201E-10	36	36	24	24
5	5	5	5	5	5	1.5	2.0	-0.1632035535E-09	0.1033750756E-08	30	30	20	63
5	5	5	5	5	5	1.5	2.0	-0.1632035535E-09	0.1033750756E-08	36	36	24	76
5	5	5	5	5	5	1.5	6.0	0.7786219303E-15	-0.1533779237E-14	40	30	20	84
5	5	5	5	5	5	1.5	6.0	0.7786219305E-15	-0.1533779238E-14	48	36	24	100
5	0	0	5	0	0	9.9	0.0	0.4194637911E-08	-0.2966056911E-38	30	30	20	4
5	0	0	5	0	0	9.9	0.0	0.4194637911E-08	-0.2966056911E-38	36	36	24	4

**Tabelle 6.5.III** Möbius-Legendre-Quadratur für gleiche Exponentialparameter: Regel S

Auswertung der Integraldarstellung (6.1-11) der Fourier-Transformierten eines zweizentrierten Produktes zweier  $B$ -Funktionen im Falle gleicher Exponentialparameter mit Möbius-Legendre-Quadraturregeln. Der Parameter der Möbius-Legendre-Regeln wird aufgrund Regel S aus Abschnitt 5.1.3 berechnet. Für  $p^2 > 4\alpha^2$  wird das Integrationsintervall bei  $t = 1/2$  aufgespalten. Für ein ungeteiltes Intervall wird eine Möbius-Regel mit NH Knoten verwendet. Im Falle zweier Teilintervalle wird in jedem eine Möbius-Legendre-Quadratur mit NL Stützstellen verwendet. Die Gesamtzahl  $N_{eval}$  zu berechnender Werte des Integranden ist demnach entweder NH oder  $2 \cdot NL$ . In der Spalte „Zeit“ ist die CPU-Zeit in Millisekunden angegeben. Hier gilt immer  $\vartheta_p = 90.0^\circ$ ,  $\varphi_p = 60.0^\circ$ ,  $\vartheta_R = 45.0^\circ$ ,  $\varphi_R = 60.0^\circ$  und  $R = 2.0$  a.u..

$n_1$	$\ell_1$	$m_1$	$n_2$	$\ell_2$	$m_2$	$\alpha$	$p$	Realteil	Imaginärteil	$N_{eval}$	NH	NL	Zeit
1	0	0	1	0	0	1.2	5.0	0.1359603522E-03	-0.5651458598E-04	40	30	20	4
1	0	0	1	0	0	1.2	5.0	0.1359603522E-03	-0.5651458598E-04	48	36	24	4
1	0	0	1	0	0	1.2	10.0	0.6784988874E-05	-0.6818785362E-05	40	30	20	4
1	0	0	1	0	0	1.2	10.0	0.6784988873E-05	-0.6818785360E-05	48	36	24	4
1	1	1	5	5	5	2.0	2.0	0.1010104517E-06	0.2094445489E-06	30	30	20	20
1	1	1	5	5	5	2.0	2.0	0.1010104517E-06	0.2094445489E-06	36	36	24	23
1	1	1	5	5	5	2.0	10.0	0.9990579655E-10	0.7499967387E-10	40	30	20	26
1	1	1	5	5	5	2.0	10.0	0.9990579764E-10	0.7499968519E-10	48	36	24	31
5	5	5	5	5	5	1.5	2.0	-0.1632035535E-09	0.1033750756E-08	30	30	20	63
5	5	5	5	5	5	1.5	2.0	-0.1632035535E-09	0.1033750756E-08	36	36	24	75
5	5	5	5	5	5	1.5	6.0	0.7786219312E-15	-0.1533779239E-14	40	30	20	84
5	5	5	5	5	5	1.5	6.0	0.7786219305E-15	-0.1533779238E-14	48	36	24	100
5	0	0	5	0	0	9.9	0.0	0.4194637911E-08	-0.2966056911E-38	30	30	20	4
5	0	0	5	0	0	9.9	0.0	0.4194637911E-08	-0.2966056911E-38	36	36	24	4

**Tabelle 6.5.IV** Möbius-Legendre-Quadratur für verschiedene Exponentialparameter: Regel W' (Skaliert)

Auswertung der Integraldarstellung (6.1-11) der Fourier-Transformierten eines zweizentrierten Produktes zweier  $B$ -Funktionen im Falle verschiedener Exponentialparameter mit Möbius-Legendre-Quadraturregeln. Der Parameter der Möbius-Legendre-Regeln aufgrund Regel W' aus Abschnitt 5.1.3 wird mit 0.9 skaliert. Hat die Gewichtsfunktion eine Spitze, so ist die Ordnung der Regel NH. Im Falle zweier Spitzen wird das Integrationsintervall am Minimum aufgetrennt. In jedem Teilintervall wird dann eine Möbius-Legendre-Quadratur mit NL Stützstellen verwendet. Die Gesamtzahl  $N_{eval}$  zu berechnender Werte des Integranden ist demnach entweder NH oder  $2 \cdot NL$ . In der Spalte „Zeit“ ist die CPU-Zeit in Millisekunden angegeben. Hier gilt immer  $\vartheta_p = 90.0^\circ$ ,  $\varphi_p = 60.0^\circ$ ,  $\vartheta_R = 45.0^\circ$ ,  $\varphi_R = 60.0^\circ$  und  $R = 2.0$  a.u..

$n_1$	$\ell_1$	$m_1$	$\alpha$	$n_2$	$\ell_2$	$m_2$	$\beta$	$p$	Realteil	Imaginärteil	$N_{eval}$	NH	NL	Zeit
1	0	0	1.2	1	0	0	5.7	5.0	0.6987757224E-04	-0.3711105335E-04	30	30	20	3
1	0	0	1.2	1	0	0	5.7	5.0	0.6987757224E-04	-0.3711105335E-04	36	36	24	3
1	0	0	1.2	1	0	0	5.7	10.0	0.3755936276E-05	-0.1433025997E-04	30	30	20	3
1	0	0	1.2	1	0	0	5.7	10.0	0.3755936867E-05	-0.1433026542E-04	36	36	24	3
1	1	1	2.0	5	5	5	10.0	2.0	0.2797468779E-08	-0.7125726585E-08	30	30	20	20
1	1	1	2.0	5	5	5	10.0	2.0	0.2797468779E-08	-0.7125726585E-08	36	36	24	23
1	1	1	2.0	5	5	5	10.0	10.0	-0.1229667274E-08	0.5926748596E-08	40	30	20	26
1	1	1	2.0	5	5	5	10.0	10.0	-0.1229667272E-08	0.5926748635E-08	48	36	24	31
5	5	5	1.5	5	5	5	9.0	2.0	0.4765384696E-10	-0.1995075188E-11	30	30	20	64
5	5	5	1.5	5	5	5	9.0	2.0	0.4765384696E-10	-0.1995075188E-11	36	36	24	76
5	5	5	1.5	5	5	5	9.0	6.0	-0.1180213576E-10	-0.7939101822E-11	30	30	20	64
5	5	5	1.5	5	5	5	9.0	6.0	-0.1180213576E-10	-0.7939101822E-11	36	36	24	76
5	0	0	1.5	5	0	0	9.9	0.0	0.1528918287E-04	-0.2094278760E-34	30	30	20	4
5	0	0	1.5	5	0	0	9.9	0.0	0.1528918287E-04	-0.2094278760E-34	36	36	24	4

**Tabelle 6.5.V** Möbius-Legendre-Quadratur für verschiedene Exponentialparameter: Regel W''

Auswertung der Integraldarstellung (6.1-11) der Fourier-Transformierten eines zweizentrierten Produktes zweier  $B$ -Funktionen im Falle verschiedener Exponentialparameter mit Möbius-Legendre-Quadraturregeln. Hat die Gewichtsfunktion eine Spitze, so ist die Ordnung der Regel NH. Der Parameter der Möbius-Legendre-Regeln wird dann aufgrund Regel W'' aus Abschnitt 5.1.3 berechnet. Im Falle zweier Spitzen wird das Integrationsintervall am Minimum aufgetrennt. In jedem Teilintervall wird dann eine Möbius-Legendre-Quadratur mit NL Stützstellen verwendet. Die Parameter der Möbius-Legendre-Regeln werden in diesem Fall aufgrund Regel W' aus Abschnitt 5.1.3 berechnet. Die Gesamtzahl  $N_{eval}$  zu berechnender Werte des Integranden ist demnach entweder NH oder  $2 \cdot NL$ . In der Spalte „Zeit“ ist die CPU-Zeit in Millisekunden angegeben. Hier gilt immer  $\vartheta_p = 90.0^\circ$ ,  $\varphi_p = 60.0^\circ$ ,  $\vartheta_R = 45.0^\circ$ ,  $\varphi_R = 60.0^\circ$  und  $R = 2.0$  a.u..

$n_1$	$\ell_1$	$m_1$	$\alpha$	$n_2$	$\ell_2$	$m_2$	$\beta$	$p$	Realteil	Imaginärteil	$N_{eval}$	NH	NL	Zeit
1	0	0	1.2	1	0	0	5.7	5.0	0.6987757224E-04	-0.3711105335E-04	30	30	20	3
1	0	0	1.2	1	0	0	5.7	5.0	0.6987757224E-04	-0.3711105335E-04	36	36	24	4
1	0	0	1.2	1	0	0	5.7	10.0	0.3755942519E-05	-0.1433024186E-04	30	30	20	3
1	0	0	1.2	1	0	0	5.7	10.0	0.3755936254E-05	-0.1433026191E-04	36	36	24	3
1	1	1	2.0	5	5	5	10.0	2.0	0.2797468779E-08	-0.7125726585E-08	30	30	20	20
1	1	1	2.0	5	5	5	10.0	2.0	0.2797468779E-08	-0.7125726585E-08	36	36	24	24
1	1	1	2.0	5	5	5	10.0	10.0	-0.1229667270E-08	0.5926748629E-08	40	30	20	26
1	1	1	2.0	5	5	5	10.0	10.0	-0.1229667273E-08	0.5926748635E-08	48	36	24	31
5	5	5	1.5	5	5	5	9.0	2.0	0.4765384696E-10	-0.1995075188E-11	30	30	20	63
5	5	5	1.5	5	5	5	9.0	2.0	0.4765384696E-10	-0.1995075188E-11	36	36	24	76
5	5	5	1.5	5	5	5	9.0	6.0	-0.1180213577E-10	-0.7939101823E-11	30	30	20	63
5	5	5	1.5	5	5	5	9.0	6.0	-0.1180213576E-10	-0.7939101822E-11	36	36	24	76
5	0	0	1.5	5	0	0	9.9	0.0	0.1528918287E-04	-0.2094278760E-34	30	30	20	4
5	0	0	1.5	5	0	0	9.9	0.0	0.1528918287E-04	-0.2094278760E-34	36	36	24	4

**Tabelle 6.5.VI** Möbius-Legendre-Quadratur für verschiedene Exponentialparameter: Regel S

Auswertung der Integraldarstellung (6.1-11) der Fourier-Transformierten eines zweizentriggen Produktes zweier  $B$ -Funktionen im Falle verschiedener Exponentialparameter mit Möbius-Legendre-Quadraturregeln. Der Parameter der Möbius-Legendre-Regeln wird aufgrund Regel S aus Abschnitt 5.1.3 berechnet. Für  $p^2 > 2(\alpha^2 + \beta^2)$  wird das Integrationsintervall bei  $t = \alpha/(\alpha + \beta)$  aufgespalten. Für ein ungeteiltes Intervall wird eine Möbius-Regel mit NH Knoten verwendet. Im Falle zweier Teilintervalle wird in jedem eine Möbius-Legendre-Quadratur mit NL Stützstellen verwendet. Die Gesamtzahl  $N_{eval}$  zu berechnender Werte des Integranden ist demnach entweder NH oder  $2 \cdot NL$ . In der Spalte „Zeit“ ist die CPU-Zeit in Millisekunden angegeben. Hier gilt immer  $\vartheta_p = 90.0^\circ$ ,  $\varphi_p = 60.0^\circ$ ,  $\vartheta_R = 45.0^\circ$ ,  $\varphi_R = 60.0^\circ$  und  $R = 2.0$  a.u..

$n_1$	$\ell_1$	$m_1$	$\alpha$	$n_2$	$\ell_2$	$m_2$	$\beta$	$p$		Realteil	Imaginärteil	$N_{eval}$	NH	NL	Zeit
1	0	0	1.2	1	0	0	5.7	5.0	0.6987757224E-04	-0.3711105335E-04		30	30	20	3
1	0	0	1.2	1	0	0	5.7	5.0	0.6987757224E-04	-0.3711105335E-04		36	36	24	3
1	0	0	1.2	1	0	0	5.7	10.0	0.3755937242E-05	-0.1433026600E-04		40	30	20	4
1	0	0	1.2	1	0	0	5.7	10.0	0.3755937242E-05	-0.1433026600E-04		48	36	24	4
1	1	1	2.0	5	5	5	10.0	2.0	0.2797468779E-08	-0.7125726585E-08		30	30	20	20
1	1	1	2.0	5	5	5	10.0	2.0	0.2797468779E-08	-0.7125726585E-08		36	36	24	23
1	1	1	2.0	5	5	5	10.0	10.0	-0.1229667273E-08	0.5926748634E-08		30	30	20	20
1	1	1	2.0	5	5	5	10.0	10.0	-0.1229667273E-08	0.5926748634E-08		36	36	24	24
5	5	5	1.5	5	5	5	9.0	2.0	0.4765384696E-10	-0.1995075188E-11		30	30	20	63
5	5	5	1.5	5	5	5	9.0	2.0	0.4765384696E-10	-0.1995075188E-11		36	36	24	75
5	5	5	1.5	5	5	5	9.0	6.0	-0.1180213572E-10	-0.7939101901E-11		30	30	20	63
5	5	5	1.5	5	5	5	9.0	6.0	-0.1180213576E-10	-0.7939101821E-11		36	36	24	75
5	0	0	1.5	5	0	0	9.9	0.0	0.1528918287E-04	-0.2094278760E-34		30	30	20	4
5	0	0	1.5	5	0	0	9.9	0.0	0.1528918287E-04	-0.2094278760E-34		36	36	24	4



## 7. Ein-Elektron-Integrale mit $B$ -Funktionen: Kernanziehungsglieder

### 7.1. Analytische Darstellungen

In diesem Abschnitt werden analytische Darstellungen für Kernanziehungsglieder mit  $B$ -Funktionen dargestellt. Zur Übersichtlichkeit wird nach der Zahl der Zentren unterschieden. Es sei hier bemerkt, daß viele der Darstellungen, die für höhere Zahl der Zentren beschrieben werden, auch für Integraltypen mit weniger Zentren anwendbar bleiben. Diese Darstellungen werden allerdings nicht immer im einzelnen auch in den Abschnitten aufgeführt werden, die Integralen mit weniger Zentren gewidmet sind.

Wir werden sehen, daß sowohl mit der Fourier-Transformationsmethode als auch der Bessel-Transformationsmethode eine Reihe von neuen Darstellungen hergeleitet werden können. Dabei wird es sich hauptsächlich um Integraldarstellungen für den dreizentrigsten Fall handeln. Diese Darstellungen ergänzen bekannte Darstellungen in dem Sinne, daß jene auch dort anwendbar sind, wo diese versagen und umgekehrt.

#### 7.1.1. Einzentrige Kernanziehungsglieder

Im Rahmen von LCAO-MO-Rechnungen treten Kernanziehungsglieder von dem Typ

$$Q_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, 0) = \int [B_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, r)]^* \frac{1}{r} B_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, r) d^3 r \quad (7.1-1)$$

auf. Aufgrund der Ergebnisse von Abschnitt 3.5.1 kann man einzentrige Produkte zweier  $B$ -Funktionen als endliche Linearkombination von  $B$ -Funktionen schreiben. Demnach kann man die obigen Integrale als endliche Linearkombination von Integralen des Typs

$$A_{n, \ell}^m(\alpha, 0) = \int \frac{1}{r} B_{n, \ell}^m(\alpha, r) d^3 r \quad (7.1-2)$$

schreiben. Daher soll dieser Integraltyp zunächst besprochen werden.

Ausführung der Winkelintegration liefert

$$A_{n, \ell}^m(\alpha, 0) = \delta_{\ell, 0} \delta_{m, 0} (4\pi)^{1/2} \frac{1}{2^n n!} \int_0^\infty r \hat{k}_{n-1/2}(\alpha r) dr. \quad (7.1-3)$$

Die verbleibende Radialintegration kann man mit Gl. (G.2-6) sofort ausführen. Es ergibt sich

$$A_{n, \ell}^m(\alpha, 0) = \delta_{\ell, 0} \delta_{m, 0} (4\pi)^{1/2} \frac{1}{2^n n!} \alpha^{-2} \hat{k}_{n+1/2}(0) = \delta_{\ell, 0} \delta_{m, 0} (4\pi)^{1/2} \frac{(1/2)_n}{n!} \alpha^{-2}. \quad (7.1-4)$$

Man vergleiche auch die äquivalente Gleichung (6.7) in Filter und Steinborn 1978b, S. 5.

Dieses Ergebnis kann man nun in Verbindung mit den Darstellungen aus Abschnitt 3.5.1 benutzen, um Formeln für das Kernanziehungsintegral (7.1-1) herzuleiten. Verwendet man beispielsweise Gl. (3.5-5), so folgt sofort

$$Q_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}(\alpha, \beta, 0) = \delta_{\ell_1, \ell_2} \delta_{m_2, m_1} \frac{\alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_1}}{2^{n_1+n_2} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)! (\alpha + \beta)^2} \times \sum_{j=0}^{n_1+n_2+\ell_1-2} C_j^{n_1-1, n_2-1, \ell_1}(\alpha, \beta) 2^{j+\ell_1+1} (1/2)_{j+\ell_1+1}. \quad (7.1-5)$$

Falls man die auftretenden Koeffizienten  $C$  effizient berechnen kann, ist das eine sehr einfache Formel.

Geht man dagegen von Gl. (3.5-8) aus, so ergibt sich ebenso einfach (Weniger 1982, S. 101, Gl. (5.2-15))

$$Q_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}(\alpha, \beta, 0) = \delta_{\ell_1, \ell_2} \delta_{m_2, m_1} \frac{(1/2)_{n_1-1} (1/2)_{n_2-1} (\alpha\beta)^{\ell_1}}{2^{2\ell_1+2} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_1)! (\alpha + \beta)^{2\ell_1+2}} \times \sum_{j=0}^{n_1-1} \frac{2^j (1-n_1)_j}{j! (2-2n_1)_j} \sum_{k=0}^{n_2-1} \frac{2^k (1-n_2)_k}{k! (2-2n_2)_k} \frac{\alpha^j \beta^k}{(\alpha + \beta)^{j+k}} (j+k+2\ell_1+1)!. \quad (7.1-6)$$

Führt man wie bei den entsprechenden Überlappingsintegralen hypergeometrische Polynome ein, so folgen die beiden Darstellungen (Weniger 1982, S. 101, Gl. (5.2-16), (5.2-17))

$$Q_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}(\alpha, \beta, 0) = \delta_{\ell_1, \ell_2} \delta_{m_2, m_1} \frac{(1/2)_{n_1-1} (1/2)_{n_2-1}}{4^{\ell_1+1} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_1)!} \frac{\alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_1}}{(\alpha + \beta)^{2\ell_1+2}} \times \sum_{j=0}^{n_1-1} \frac{(j+2\ell_1+1)! (1-n_1)_j}{j! (2-2n_1)_j} \left[ \frac{2\alpha}{\alpha + \beta} \right]^j {}_2F_1(2\ell_1+j+2, 1-n_2; 2-2n_2; 2\beta/(\alpha + \beta)), \quad (7.1-7a)$$

$$Q_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}(\alpha, \beta, 0) = \delta_{\ell_1, \ell_2} \delta_{m_2, m_1} \frac{(1/2)_{n_1-1} (1/2)_{n_2-1}}{4^{\ell_1+1} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_1)!} \frac{\alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_1}}{(\alpha + \beta)^{2\ell_1+2}} \times \sum_{k=0}^{n_2-1} \frac{(k+2\ell_1+1)! (1-n_2)_k}{k! (2-2n_2)_k} \left[ \frac{2\beta}{\alpha + \beta} \right]^k {}_2F_1(2\ell_1+k+2, 1-n_1; 2-2n_1; 2\alpha/(\alpha + \beta)). \quad (7.1-7b)$$

Diese Darstellungen sind sehr geeignet für die numerische Berechnung dieser Kernanziehungsintegrale, da man die hypergeometrischen Funktionen wieder rekursiv berechnen kann

(MOS, S. 46; Weniger 1982, S. 95, Gl. (5.2-10), S. 96, Gln. (5.2-11), (5.2-12)). Damit die entsprechende Rekursion stabil ist, sollte man Gl. (7.1-7a) für  $\alpha \leq \beta$ , Gl. (7.1-7b) dagegen für  $\beta \leq \alpha$  verwenden (Weniger 1982, S. 102).

Ferner gibt es noch Reihendarstellungen für die Berechnung dieses Integraltyps (Weniger 1982, S. 87, Gln. (5.1-26), (5.1-27)). Diese sind den entsprechenden Reihenentwicklungen für Überlappingsintegrale sehr ähnlich und nicht so effizient für die Berechnung der Kernanziehungsintegrale wie die oben angegebenen Darstellungen (Weniger 1982, S. 102ff).

### 7.1.2. Zweizentrige Kernanziehungsintegrale

Bei den zweizentrigten Kernanziehungsintegralen gibt es im wesentlichen die folgenden drei Integraltypen:

$$A_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{R}) = \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} B_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) d^3r, \quad (7.1-8)$$

$$Q_{n_1\ell_1m_1}^{n_2\ell_2m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = \int [B_{n_1\ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r})]^* \frac{1}{r} B_{n_2\ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}) d^3r, \quad (7.1-9)$$

$$R_{n_1\ell_1m_1}^{n_2\ell_2m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = \int [B_{n_1\ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r})]^* \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} B_{n_2\ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r}) d^3r. \quad (7.1-10)$$

Für die Integrale (7.1-8) sind eine ganze Reihe von Darstellungen bekannt. Neben der mit Gl. (4.4-8) folgenden, allgemeinen Beziehung (Grotendorst 1985, S. 110, Gl. (5.3-18); Weniger *et al.* 1986b, S. 3698, Gl. (6.4)<sup>1</sup>)

$$A_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{R}) = (4\pi)^{1/2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} [\epsilon S_{000}^{n\ell m}(\epsilon, \alpha, -\mathbf{R})] \quad (7.1-11)$$

gehört dazu die endliche Darstellung (Filter und Steinborn 1978a, S. 83, Gl. (6.15))

$$A_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{R}) = \frac{4\pi}{\alpha^2} \left[ (2\ell - 1)!! Z_{\ell}^m(\alpha \mathbf{R}) - \sum_{j=0}^{n+\ell} B_{j-\ell,\ell}^m(\alpha, \mathbf{R}) \right], \quad (7.1-12)$$

die für  $\mathbf{R} \rightarrow 0$  sich gegenseitig weghebende Singularitäten aufweist. Ferner sei die Darstellung (Filter und Steinborn 1978b, S. 5, Gl. (6.5)) als unendliche Reihe

$$A_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{R}) = \frac{4\pi}{\alpha^2} \sum_{j=0}^{\infty} B_{j+n+1,\ell}^m(\alpha, \mathbf{R}) \quad (7.1-13)$$

<sup>1</sup> Diese Gleichung enthält einen Druckfehler.

genannt. Diese Reihe konvergiert sehr langsam und hängt mit der endlichen Darstellung über die aus dem Multiplikationstheorem folgende Gleichung (3.4-25) zusammen. Gleichung (7.1-13) liefert übrigens durch einfache Differenzbildung die Rekursion (Weniger *et al.* 1986b, S. 3699, Gl. (6.18))

$$A_{n+1,\ell}^m(\alpha, \mathbf{R}) - A_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{R}) = -\frac{4\pi}{\alpha^2} B_{n+1,\ell}^m(\alpha, \mathbf{R}). \quad (7.1-14)$$

Alle diese Darstellungen<sup>2</sup> kann man auch im Rahmen der Fourier-Transformationsmethode ableiten (Grotendorst 1985, S. 106ff; Weniger *et al.* 1986b, S. 3697f). Dabei geht man aus von der mit Gl. (4.4-26) leicht folgenden Darstellung (Grotendorst 1985, S. 106, Gl. (5.3-2)<sup>3</sup>)

$$A_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{R}) = \frac{2}{\pi} \alpha^{2n+\ell-1} \int \frac{e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}}}{p^2(\alpha^2 + p^2)^{n+\ell+1}} \mathcal{Y}_\ell^m(-i\mathbf{p}) d^3p. \quad (7.1-15)$$

Führt man eine endliche Partialbruchzerlegung durch, wird man auf die endliche Darstellung (7.1-12) geführt. Eine Taylor-Reihe der Funktion  $p^{-2}$  um den Punkt  $\alpha^2/(\alpha^2 + p^2)$  dagegen führt auf die Darstellung (7.1-13) durch eine unendliche Reihe.

Verwendet man in dem obigen Fourier-Integral die verallgemeinerte Feynman-Identität (6.1-7), um die beiden Faktoren im Nenner zu einem zu machen, so ergibt sich sofort

$$\begin{aligned} A_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{R}) &= \frac{2}{\pi} \alpha^{2n+\ell-1} (n+\ell+1) \int_0^1 dt t^{n+\ell} \int \frac{e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}}}{(p^2 + \alpha^2 t)^{n+\ell+2}} \mathcal{Y}_\ell^m(-i\mathbf{p}) d^3p \\ &= 4\pi \alpha^{-2} (n+\ell+1) \int_0^1 dt t^{\ell/2-1/2} B_{n+1,\ell}^m(\alpha\sqrt{t}, \mathbf{R}) \\ &= 8\pi \alpha^{-2} (n+\ell+1) \int_0^1 du u^\ell B_{n+1,\ell}^m(\alpha u, \mathbf{R}). \end{aligned} \quad (7.1-16)$$

Die letzte Form der Integraldarstellung entstand durch die Koordinatentransformation  $t = u^2$ . Dieses Integral kann man mit den Ergebnissen aus Anhang G ausführen. Man erhält so eine gut untersuchte, spezielle Funktion. Es gilt

$$\begin{aligned} A_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{R}) &= 8\pi \alpha^{-2} \frac{\mathcal{Y}_\ell^m(\alpha \mathbf{R})}{2^{n+1+\ell} (n+\ell)!} \int_0^1 du u^{2\ell} \hat{k}_{n+1/2}(u\alpha R) \\ &= \frac{4\pi}{2^{n+\ell} (n+\ell)! \alpha^2} \mathcal{Z}_\ell^m(\alpha \mathbf{R}) \sigma_{n+1/2}(0, 2\ell+1, \alpha R). \end{aligned} \quad (7.1-17)$$

<sup>2</sup> Dies gilt auch für eine weitere Darstellung über eine divergente Reihe (Grotendorst 1985, S. 110, Gl. (5.3-15); Weniger *et al.* 1986, S. 3697, Gl. (6.3)).

<sup>3</sup> Diese Gleichung unterscheidet sich von der hier angegebenen durch eine Koordinatentransformation  $\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}$ .

Diese Darstellung kann man auch – wenngleich relativ umständlich – herleiten aus der Definition des Kernanziehungsintegrals unter Verwendung der Laplace-Entwicklung des Coulomb-Potentials sowie einiger Beziehungen aus Anhang G. Die in Gl. (7.1-17) auftretende unvollständige Sigma-Funktion kann man auf verschiedene Weise berechnen. In Anhang G wird gezeigt, daß man sie z. B. als endliche Linearkombination von unvollständigen Gamma-Funktionen darstellen kann. Man erhält so die Beziehung

$$A_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{R}) = \frac{4\pi (1/2)_n}{2^\ell (n+\ell)! \alpha^2} Z_\ell^m(\alpha \mathbf{R}) \sum_{j=0}^n \frac{2^j (-n)_j}{j! (-2n)_j} \gamma(j+2\ell+1, \alpha R). \quad (7.1-18)$$

Diese Beziehung ist auch für numerische Zwecke geeignet, da man die unvollständige Gamma-Funktionen z. B. über Rekursionen effizient berechnen kann und in der endlichen Summe nur positive Terme auftreten. Insbesondere gibt es für  $R \approx 0$  keine numerischen Probleme. Da  $\gamma(a, x) \sim x^a/a$  für  $x \rightarrow 0$  gilt (MOS, S. 338), erhält man für  $R \rightarrow 0$  problemlos Gl. (7.1-4).

Verwendet man die Formel (3.5-5) zur Linearisierung des einzentrigen Produktes zweier  $B$ -Funktionen, so ergibt sich mit den obigen Resultaten für das einfache Kernintegral die Beziehung

$$\begin{aligned} R_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) &= \frac{\alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_2}}{2^{n_1+n_2} (n_1+\ell_1)! (n_2+\ell_2)!} \\ &\times \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m_2 - m_1 \rangle (\alpha + \beta)^{-\ell} 2^{\Delta \ell + \ell + 1} \\ &\times \sum_{j=0}^{n_1+n_2+\Delta \ell - 2} C_j^{n_1-1, n_2-1, \Delta \ell}(\alpha, \beta) 2^j (j + \Delta \ell + \ell + 1)! A_{j+\Delta \ell+1, \ell}^{m_2-m_1}(\alpha + \beta, \mathbf{R}) \\ &= \frac{\alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_2}}{2^{n_1+n_2} (n_1+\ell_1)! (n_2+\ell_2)!} \frac{4\pi}{(\alpha + \beta)^2} \\ &\times \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m_2 - m_1 \rangle (\alpha + \beta)^{-\ell} Z_\ell^{m_2-m_1}((\alpha + \beta) \mathbf{R}) \\ &\times \sum_{j=0}^{n_1+n_2+\Delta \ell - 2} C_j^{n_1-1, n_2-1, \Delta \ell}(\alpha, \beta) \sigma_{j+\Delta \ell+3/2}(0, 2\ell+1, (\alpha + \beta) R). \end{aligned} \quad (7.1-19)$$

Verwendet man hingegen die mit der Laplace-Entwicklung (B.1-5) leicht herzuleitende Darstellung

$$\begin{aligned} &\int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \chi_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) d^3 r \\ &= \frac{4\pi}{\alpha^2 (2\ell+1)} Z_\ell^m(\alpha \mathbf{R}) \left[ \gamma(n+\ell+2, \alpha R) + (\alpha R)^{2\ell+1} \Gamma(n-\ell+1, \alpha R) \right] \end{aligned} \quad (7.1-20)$$

für ein Kernanziehungsintegral vom  $A$ -Typ für Slater-Funktionen, so folgt in Verbindung mit Gl. (3.5-8) sofort

$$\begin{aligned}
 R_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) &= \frac{4\pi}{(\alpha + \beta)^2} \frac{(1/2)_{n_1-1} (1/2)_{n_2-1}}{2^{\ell_1+\ell_2+2} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \\
 &\times \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{2} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m_2 - m_1 \rangle \frac{Z_{\ell}^{m_2-m_1}((\alpha + \beta)\mathbf{R})}{2\ell + 1} \\
 &\times \sum_{j=0}^{n_1-1} \frac{2^j (1-n_1)_j}{j! (2-2n_1)_j} \sum_{k=0}^{n_2-1} \frac{2^k (1-n_2)_k}{k! (2-2n_2)_k} \frac{\alpha^{j+\ell_1} \beta^{k+\ell_2}}{(\alpha + \beta)^{j+\ell_1+k+\ell_2}} \\
 &\times \left[ \gamma(j+k+\ell_1+\ell_2+\ell+3, (\alpha + \beta)R) \right. \\
 &\quad \left. + ((\alpha + \beta)R)^{2\ell+1} \Gamma(j+k+\ell_1+\ell_2-\ell+2, (\alpha + \beta)R) \right].
 \end{aligned} \tag{7.1-21}$$

Diese Darstellung ist äquivalent mit einer bekannten Beziehung (Weniger 1982, S. 157, Gl. (6.4-10)). Aufgrund der Tatsache, daß in den inneren beiden Summen nur positive Terme auftreten, sollte diese Darstellung numerisch sehr stabil sein. Die Darstellung sollte auch effizient sein, da die Gamma-Funktionen sich problemlos rekursiv berechnen lassen. Ebenso wie in der Darstellung (7.1-18) kann man den Grenzprozeß  $R \rightarrow 0$  problemlos durchführen. Es treten keine singulären Terme auf, da die Klammer mit den unvollständigen Gamma-Funktionen für kleine  $R$  genügend schnell verschwindet.

Es soll hier noch eine Integraldarstellung für das Kernanziehungsintegral (7.1-10) hergeleitet werden. Dazu geht man aus von der eindimensionalen Integraldarstellung (3.5-10) für das Produkt zweier  $B$ -Funktionen und setzt dort  $\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_2 = \mathbf{0}$ . Dann multipliziert man mit dem Coulomb-Potential und vertauscht die Integrationsreihenfolge. Mit Hilfe der Laplace-Entwicklung (B.1-5) kann man dann die Winkelintegration im Integral über  $\mathbf{r}$  ausführen. Mit  $r_{<} = \min(r, R)$  und  $r_{>} = \max(r, R)$  folgt auf diese Weise die Beziehung

$$\begin{aligned}
 &\int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} [B_{n_1, \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r})]^* B_{n_2, \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r}) d^3 r = \frac{4\pi \alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_2}}{(2\pi)^{1/2} 2^{n_1+\ell_1+n_2+\ell_2} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \\
 &\times \int_0^1 dt \frac{t^{n_1} (1-t)^{n_2}}{[t(1-t)]^{3/2}} \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{2} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m_2 - m_1 \rangle \frac{Y_{\ell}^{m_2-m_1}(\mathbf{R}/R)}{2\ell + 1} \\
 &\times \int_0^{\infty} dr r^{2+\ell_1+\ell_2} \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} \hat{k}_{n_1+n_2-1} \left( r \sqrt{\frac{\alpha^2}{t} + \frac{\beta^2}{1-t}} \right).
 \end{aligned} \tag{7.1-22}$$

Hier kann man den Integrationsbereich des Radialintegrals in zwei Bereiche aufspalten und erhält die Gleichung

$$\begin{aligned}
 R_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) &= \frac{4\pi \alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_2}}{(2\pi)^{1/2} 2^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \\
 &\times \int_0^1 dt \frac{t^{n_1} (1-t)^{n_2}}{[t(1-t)]^{3/2}} \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{2} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m_2 - m_1 \rangle \frac{Y_{\ell}^{m_2 - m_1}(\mathbf{R}/R)}{2\ell + 1} \\
 &\times \left[ R^{-\ell-1} \int_0^R dr r^{2+\ell_1+\ell_2+\ell} \widehat{k}_{n_1+n_2-1}(x(\alpha, \beta, t)r) \right. \\
 &\quad \left. + R^{\ell} \int_R^{\infty} dr r^{1+\ell_1+\ell_2-\ell} \widehat{k}_{n_1+n_2-1}(x(\alpha, \beta, t)r) \right].
 \end{aligned} \tag{7.1-23}$$

Hier wurde die Abkürzung

$$x(\alpha, \beta, t) = \sqrt{\frac{\alpha^2}{t} + \frac{\beta^2}{1-t}} \tag{7.1-24}$$

eingeführt. Unter Verwendung der Definitionen und Ergebnisse aus Anhang G kann man die beiden Integrale ausführen. Es ergibt sich die eindimensionale Integraldarstellung

$$\begin{aligned}
 R_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) &= \frac{(2\pi)^{1/2} \alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_2}}{2^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 - 1} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \\
 &\times \int_0^1 dt \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{2} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m_2 - m_1 \rangle \frac{\mathcal{Z}_{\ell}^{m_2 - m_1}(\mathbf{R})}{2\ell + 1} \frac{t^{n_1 + \sigma(\ell)} (1-t)^{n_2 + \sigma(\ell)}}{[\alpha^2(1-t) + \beta^2 t]^{\sigma(\ell) + 3/2}} \\
 &\times \left[ \sigma_{n_1+n_2-1}(0, 3 + 2\sigma(\ell), x(\alpha, \beta, t)R) \right. \\
 &\quad \left. + (x(\alpha, \beta, t)R)^{2\ell+1} \Sigma_{n_1+n_2-1}(0, 2 + 2\Delta\ell, x(\alpha, \beta, t)R) \right]
 \end{aligned} \tag{7.1-25}$$

mit den Abkürzungen

$$\Delta\ell = (\ell_1 + \ell_2 - \ell)/2, \quad \sigma(\ell) = (\ell_1 + \ell_2 + \ell)/2. \tag{7.1-26}$$

Die in der eckigen Klammer in Gl. (7.1-25) auftauchenden unvollständigen Sigma-Funktionen – nicht zu verwechseln mit  $\sigma(\ell)$  aus Gl. (7.1-26) – haben ganzzahlige Indizes. Zu ihrer Berechnung müssen daher auch reduzierte Bessel-Funktionen mit ganzzahligen Indizes verwandt

werden. Trotzdem bleibt festzuhalten, daß diese Funktionen über die in Anhang G angegebenen Rekursionsformeln effizient berechenbar sind. Für Werte von  $t$  in der Nähe der Integrationsgrenzen geht das letzte Argument der unvollständigen Signa-Funktionen gegen Unendlich, so daß man für diese Werte von  $t$  die asymptotische Reihe (G.5-3) vorteilhaft verwenden kann. Es ist aber trotzdem zweifelhaft, ob man mit der Darstellung (7.1-25) die zweizentrierten Kernanziehungsintegrale vom Typ (7.1-10) effizienter berechnen kann als mit der analytischen Darstellung (7.1-21).

Für das Kernanziehungsintegral (7.1-9) folgt mit Gl. (3.4-19) sofort die einfache Darstellung

$$Q_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = \frac{\alpha}{2(n_1 + \ell_1)} \sum_{j=0}^{n_1-1} \frac{(1/2)_j (1 - n_1)_j}{j! (1 - n_1 - \ell_1)_j} S_{n_1-j-1, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}). \quad (7.1-27)$$

Eine äquivalente Darstellung ist bereits bekannt (Weniger 1982, S. 154, Gl.(6.4-3)). Beide Beziehungen stellen das Kernanziehungsintegral (7.1-9) als endliche Summe von Überlappungsintegralen dar. Da die Koeffizienten der Überlappungsintegrale in dieser Summe alle positiv sind, sollten keine Probleme durch Rundungsfehler entstehen. Diese Darstellung ist so einfach, daß hier keine weiteren Darstellungen nötig zu sein scheinen.

### 7.1.3. Dreizentrierte Kernanziehungsintegrale

Im Rahmen von LCAO-MO-Rechnungen hat das allgemeine, dreizentrierte Überlappungsintegral mit  $B$ -Funktionen die Struktur

$$\tilde{D}_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \int [B_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_0)]^* \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|} B_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2) d^3 r \quad (7.1-28)$$

Durch die Variablensubstitution  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}_0$  ergibt sich

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) &= \int [B_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r})]^* \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{10}|} B_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_{20}) d^3 r \\ &= D_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}_{10}, \mathbf{R}_{20}) \end{aligned} \quad (7.1-29)$$

mit  $\mathbf{R}_{jk} = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k$ . Man erkennt also, daß man das allgemeine Integral über die Standardform

$$D_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \int [B_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r})]^* \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|} B_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2) d^3 r \quad (7.1-30)$$



ausdrücken kann. Durch komplexe Konjugation und eine Koordinatentransformation  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}_2$  ergibt sich die Symmetrierelation

$$\left[ D_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \right]^* = D_{n_2 \ell_2 m_2}^{n_1 \ell_1 m_1}(\beta, \alpha, \mathbf{R}_{12}, -\mathbf{R}_2). \tag{7.1-31}$$

Zweizentrigre Kernanziehungsintegrale kann man über die Standardform gemäß

$$Q_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = D_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{0}, \mathbf{R}) \tag{7.1-32}$$

und

$$R_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = D_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}, \mathbf{0}) \tag{7.1-33}$$

ausdrücken. Die im folgenden angegebenen Darstellungen kann man demnach problemlos auf zweizentrigre Kernanziehungsintegrale übertragen. Es ist nützlich, sich klarzumachen, daß  $\mathbf{R}_1$  und  $\mathbf{R}_2$  in der Definition der Standardform des Kernanziehungsintegrals eine völlig unterschiedliche Rolle spielen.

Dreizentrigre Kernanziehungsintegrale mit  $B$ -Funktionen wurden mit Hilfe von Reihendarstellungen (Steinborn und Filter 1980) und Integraldarstellungen (Trivedi und Steinborn 1983; Grotendorst 1985; Grotendorst und Steinborn 1988; Homeier und Steinborn 1990b) schon mehrfach untersucht. Hier werden wir uns auf Integraldarstellungen beschränken.

Im Rahmen der Fourier-Transformationsmethode kann man die Darstellung (Homeier und Steinborn 1990b, Gl. (29))

$$\begin{aligned} D_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = & \\ = 32\pi \alpha^{2n_1 + \ell_1 - 1} \beta^{2n_2 + \ell_2 - 1} \frac{(n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 1)!}{(n_1 + \ell_1)!(n_2 + \ell_2)!} & \\ \times \int_0^\infty dp \int_0^1 dt \left\{ \frac{(1-t)^{n_1 + \ell_1} t^{n_2 + \ell_2}}{[\gamma(\alpha, \beta, t, p)]^{2(n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 - 1)}} \right. & \\ \times \sum_{\ell'_1 m'_1} G(\ell_1 m_1 | \ell'_1 m'_1) (-pt)^{\lambda'_1} [\gamma(\alpha, \beta, t, p)]^{\ell'_1} & \\ \times \sum_{\ell'_2 m'_2} G(\ell_2 m_2 | \ell'_2 m'_2) [-p(1-t)]^{\lambda'_2} [\gamma(\alpha, \beta, t, p)]^{\ell'_2} & \\ \times \left[ \sum_{\lambda'_{12} = \lambda'_{12}^{min}}^{\lambda'_{12}^{max}} \binom{2}{\lambda'_{12}} \langle \lambda'_2 m'_2 | \lambda'_1 m'_1 | \lambda'_{12} m'_{12} - \mu'_1 \rangle Y_{\lambda'_{12}}^{\mu'_2 - \mu'_1} \left( \frac{(1-t)\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1}{|(1-t)\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1|} \right) \right. & \\ \times j_{\lambda'_{12}}(p|(1-t)\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1|) (-1)^{\Delta \lambda'_{12}} \Big] & \\ \times S_{n_1 + \lambda'_1, \ell'_1, m'_1}^{n_2 + \lambda'_2, \ell'_2, m'_2}(\gamma(\alpha, \beta, t, p), \gamma(\alpha, \beta, t, p), \mathbf{R}_2) \Big\} & \end{aligned} \tag{7.1-34}$$

für das dreizentrigre Kernanziehungsintegral mit  $B$ -Funktionen herleiten. Hier wurden die Abkürzungen  $\lambda'_i = \ell_i - \ell'_i$  und  $\mu'_i = m_i - m'_i$  für  $i = 1, 2$  gebraucht. Ferner wurde  $\Delta\lambda'_{12} = (\lambda'_1 + \lambda'_2 - \lambda'_{12})/2$  gesetzt. Wegen  $\gamma(x, y, s, q)$  vergleiche man Gl. (6.1-4). Diese Darstellung ist äquivalent mit bekannten Integraldarstellungen (Trivedi und Steinborn 1983, S. 676, Gl. (4.3); Grotendorst 1985, S. 149, Gl. (6.1-5a); Grotendorst und Steinborn 1988, S. 3862, Gl. (3.24), S. 3867, Gl. (4.6)).

Im Falle gleicher Exponentialparameter kann man die Darstellung (7.1-34) wesentlich vereinfachen. Dies beruht darauf, daß man in Gl. (7.1-34) die Substitution  $p = q/\sqrt{t(1-t)}$  vornimmt. Wegen  $\gamma(\alpha, \alpha, t, p) = \sqrt{\alpha^2 + q^2} = \delta(\alpha, q)$  wird auf diese Weise der Exponentialparameter in den Überlappungsintegralen unabhängig von  $t$ . Man erhält

$$\begin{aligned}
 D_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \alpha, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) &= 32\pi \alpha^{2n_1 + \ell_1 + 2n_2 + \ell_2 - 2} \frac{(n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 1)!}{(n_1 + \ell_1)!(n_2 + \ell_2)!} \\
 &\times \int_0^\infty dq \frac{\sum_{\ell'_1 m'_1} G(\ell_1 m_1 | \ell'_1 m'_1) (-q)^{\lambda'_1} [\delta(\alpha, q)]^{\ell'_1} \sum_{\ell'_2 m'_2} G(\ell_2 m_2 | \ell'_2 m'_2) (-q)^{\lambda'_2} [\delta(\alpha, q)]^{\ell'_2}}{[\delta(\alpha, q)]^{2(n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 - 1)}} \\
 &\times S_{n_1 + \lambda'_1, \ell'_1, m'_1}^{n_2 + \lambda'_2, \ell'_2, m'_2}(\delta(\alpha, q), \delta(\alpha, q), \mathbf{R}_2) \\
 &\times \int_0^1 dt \left\{ (1-t)^{n_1 + \ell_1 - \lambda'_1/2 + \lambda'_2/2 - 1/2} t^{n_2 + \ell_2 + \lambda'_1/2 - \lambda'_2/2 - 1/2} \right. \\
 &\times \left[ \sum_{\lambda'_{12} = \lambda'_{12}^{\min}}^{\lambda'_{12}^{\max}} \binom{2}{\lambda'_{12}} \langle \lambda'_2 \mu'_2 | \lambda'_1 \mu'_1 | \lambda'_{12} \mu'_2 - \mu'_1 \rangle Y_{\lambda'_{12}}^{\mu'_2 - \mu'_1} \left( \frac{(1-t)\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1}{|(1-t)\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1|} \right) \right. \\
 &\left. \left. \times j_{\lambda'_{12}} \left( \frac{q|(1-t)\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1|}{\sqrt{t(1-t)}} \right) (-1)^{\Delta\lambda'_{12}} \right] \right\}.
 \end{aligned} \tag{7.1-35}$$

Bei Verwendung dieser Darstellung ist die Zahl von Überlappungsintegralen mit gleichen Exponentialparametern, die berechnet werden müssen, um den Faktor  $N_t$  geringer. Hier ist  $N_t$  die Zahl der Stützstellen, die bei der  $t$ -Quadratur verwendet werden. Da  $N_t$  von der Größenordnung 30 ist, sollte die Verwendung dieser Darstellung anstelle von Gl. (7.1-34) die Berechnung der Kernanziehungsintegrale erheblich schneller machen, da die Berechnung der Überlappungsintegrale einen relativ großen Anteil der Rechenzeit beansprucht.

Wesentliche Charakteristika der zweidimensionalen Integraldarstellung (7.1-34), die auch für die numerische Auswertung von Bedeutung sind, sind die folgenden:

1) Gleichung (7.1-34) stellt das Kernanziehungsintegral als Integral über Überlappungsintegrale mit gleichen Exponentialparametern dar. Es folgt, daß der Integrand für große  $p$  für  $R_2 \neq 0$  exponentiell fällt. Denn  $\gamma(\alpha, \beta, t, p)$  ist asymptotisch für große  $p$  proportional

zu  $p$ , und das Faltungstheorem (6.2-12) zeigt, daß die Überlappungsintegrale mit gleichen Exponentialparametern exponentiell fallen für große Werte des Parameters. Ist  $R_2 = 0$ , so ist der Abfall des Integranden aufgrund von Gl. (6.2-4) nur noch algebraisch.

2) Vor allem für große Werte von  $p$  und  $R_1$  oszilliert der Integrand schnell. Dies wird verursacht von der Summe über sphärische Bessel-Funktionen. Für diesen Fall kann es Stellenverluste bei der numerischen Auswertung geben. Je größer  $R_1$  ist, desto schwieriger wird die numerische Berechnung des Integrals über  $p$  werden.

3) Der Integrand der Integrale über  $t$  ist proportional zur Gewichtsfunktion (5.1-1). Um das einzusehen, muß man nur berücksichtigen, daß bei allen Überlappungsintegralen in Gl. (7.1-34) der Faktor  $[\gamma(\alpha, \beta, t, p)]^{-3}$  auftritt, wie Vergleich mit dem Faltungstheorem (6.2-12) zeigt. Wie in Abschnitt 5.1 diskutiert, führt diese Gewichtsfunktion zu scharfen Spitzen des Integranden des Integrals über  $t$ . Für große  $p$  gibt es immer zwei Spitzen, für kleinere  $p$  kann es ein oder zwei scharfe Spitzen geben. Diese scharfen Spitzen behindern die direkte numerische Quadratur. Dieses Problem kann aber durch die Verwendung von Möbius-Quadraturregeln gelöst werden.

4) Zählt man die beiden endlichen Summen im Faltungstheorem mit, so enthält der Integrand sieben endliche, geschachtelte Summen für  $\ell_1 + \ell_2 > 0$ . Diese Summen verlangsamen die numerische Berechnung der Kernanziehungsintegrale vor allem für hohe Drehimpulsquantenzahlen erheblich im Vergleich zum skalaren Fall. Bei der Beurteilung dieses Sachverhalts sollte man berücksichtigen, daß die meisten anderen Methoden für die Berechnung von Molekülintegralen ebenfalls für größere Drehimpulsquantenzahlen langsamer sind als für kleinere.

Die Darstellung (7.1-34) kann man herleiten, indem man in die allgemeine Beziehung (4.4-24) die eindimensionale Integraldarstellung (6.1-11) für die Fourier-Transformierte eines zweizentrigren Produktes von  $B$ -Funktionen einsetzt. Unter Verwendung der Rayleigh-Entwicklung (B.1-4) kann man dann die Winkelintegrationen ausführen. Auf diese Weise erhält man unmittelbar die obige zweidimensionale Integraldarstellung für das dreizentrigre Kernanziehungsintegral mit  $B$ -Funktionen.

Eine äquivalente Herleitung der Darstellung (7.1-34) ist die folgende. Man setzt die Fourier-Darstellungen (4.4-6) für das Coulomb-Potential und (4.4-7) für die zweite  $B$ -Funktion in die Definition (7.1-30) des Kernanziehungsintegrals ein. Dann kann man die Integration über  $r$  nach Vertauschung der Integrationsreihenfolge mit Hilfe von Gl. (3.4-52) ausführen. Man erhält

$$D_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \pi^{-3} \alpha^{2n_1 + \ell_1 - 1} \beta^{2n_2 + \ell_2 - 1} \\ \times \iint d^3p d^3q \frac{[\mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1}(-i(p+q))]^* \mathcal{Y}_{\ell_2}^{m_2}(-ip) \exp(-ip \cdot \mathbf{R}_2 - iq \cdot \mathbf{R}_1)}{[\alpha^2 + (p+q)^2]^{n_1 + \ell_1 + 1} [\beta^2 + p^2]^{n_2 + \ell_2 + 1} q^2}. \quad (7.1-36)$$

In dieser Darstellung kann man jetzt unter Verwendung der verallgemeinerten Feynman-Identität (6.1-7) die beiden von  $\mathbf{p}$  abhängigen Nenner zusammenfassen. Dann nimmt man das Integral über  $t$  nach außen. Nach der Koordinatentransformation  $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - (1-t)\mathbf{q}$  findet man

$$D_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \pi^{-3} \alpha^{2n_1 + \ell_1 - 1} \beta^{2n_2 + \ell_2 - 1} \times \frac{(n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 1)!}{(n_1 + \ell_1)!(n_2 + \ell_2)!} \int_0^1 dt (1-t)^{n_1 + \ell_1} t^{n_2 + \ell_2} \mathcal{I} \quad (7.1-37)$$

mit

$$\mathcal{I} = \int d^3 q e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_1 - (1-t)\mathbf{R}_2)} \int d^3 p \frac{[\mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1}(-i(\mathbf{p} + t\mathbf{q}))]^* \mathcal{Y}_{\ell_2}^{m_2}(-i(\mathbf{p} - (1-t)\mathbf{q})) e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_2}}{q^2 [\alpha^2(1-t) + \beta^2 t + q^2 t(1-t) + p^2]^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 2}}. \quad (7.1-38)$$

Ähnlich wie bei der Herleitung der Integraldarstellung (6.1-11) für die Fourier-Transformierte eines zweizentrierten Produktes verwendet man jetzt die Fourier-Darstellung (6.1-6) für das Überlappingsintegral mit gleichen Exponentialparametern und das Additionstheorem (B.3-4) der regulären Kugelfunktionen, um das Integral über  $\mathbf{p}$  auszuführen. Schließlich muß man nur noch die Winkelintegrationen der Integration über  $\mathbf{q}$  mit der Rayleigh-Entwicklung ausführen und erhält so die Darstellung (7.1-34).

Diese Herleitung von Gl. (7.1-34) ist schon in der Literatur beschrieben worden (Homeier und Steinborn 1990b). Auf ganz analogem Wege kann man noch drei weitere, bisher unbekannte Integraldarstellungen für das dreizentrierte Kernanziehungsintegral herleiten.

Hierzu betrachten wir zunächst die Fourier-Darstellung für das zweizentrierte Coulomb-Integral (2.6-9) mit gleichen Exponentialparametern. Sie lautet (Grotendorst 1985, S. 119, Gl. (5.4.3))

$$C_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \alpha, \mathbf{R}) = 8\alpha^{2n_1 + 2n_2 + \ell_1 + \ell_2 - 2} \int e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \frac{[\mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1}(-i\mathbf{q})]^* \mathcal{Y}_{\ell_2}^{m_2}(-i\mathbf{q})}{q^2 [\alpha^2 + q^2]^{n_1 + n_2 + \ell_1 + \ell_2 + 2}} d^3 q. \quad (7.1-39)$$

Diese Darstellung beruht auf Gl. (4.4-28), in die die Darstellung (3.4-52) der Fourier-Transformierten der  $B$ -Funktion zweimal eingesetzt wird, und wird später genauer besprochen. Man sieht, daß hier ein Nenner von ähnlicher Struktur wie in Gl. (7.1-38) auftaucht. Um diese Beobachtung auszunutzen, kann man zunächst in Gl. (7.1-38) die Substitution  $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{q}/\sqrt{t(1-t)}$  vornehmen und die Integrationsreihenfolge vertauschen. Es folgt

$$\mathcal{I} = [t(1-t)]^{-1/2} \int d^3 p e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_2} \int d^3 q e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_1 - (1-t)\mathbf{R}_2)/\sqrt{t(1-t)}} \times \frac{[\mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1}(-i[\mathbf{p} + \mathbf{q}\sqrt{t/(1-t)}])]^* \mathcal{Y}_{\ell_2}^{m_2}(-i[\mathbf{p} - \mathbf{q}\sqrt{(1-t)/t}])}{q^2 [\alpha^2(1-t) + \beta^2 t + q^2 + p^2]^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 2}}. \quad (7.1-40)$$

Zweimalige Verwendung des Additionstheorems (B.3-4) der regulären Kugelfunktionen liefert

$$\begin{aligned} \mathcal{I} = & (4\pi)^2 [t(1-t)]^{-1/2} \int d^3p \, e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_2} \sum_{\ell'_1 m'_1} G(\ell_1 m_1 | \ell'_1 m'_1) \sum_{\ell'_2 m'_2} G(\ell_2 m_2 | \ell'_2 m'_2) \\ & \times [\mathcal{Y}_{\lambda'_1}^{\mu'_1}(-i\mathbf{p})]^* \mathcal{Y}_{\lambda'_2}^{\mu'_2}(-i\mathbf{p}) (-1)^{\ell'_2} t^{(\ell'_1 - \ell'_2)/2} (1-t)^{(\ell'_2 - \ell'_1)/2} \\ & \times \int d^3q \, e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_1 - (1-t)\mathbf{R}_2) / \sqrt{t(1-t)}} \frac{[\mathcal{Y}_{\ell'_1}^{m'_1}(-i\mathbf{q})]^* \mathcal{Y}_{\ell'_2}^{m'_2}(-i\mathbf{q})}{q^2 [\alpha^2(1-t) + \beta^2 t + q^2 + p^2]^{n_1 + n_2 + \ell_1 + \ell_2 + 2}}. \end{aligned} \quad (7.1-41)$$

Dann kann man das Integral über  $\mathbf{q}$  unter Verwendung von Gl. (7.1-39) ausführen. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} \mathcal{I} = & 2\pi^2 [t(1-t)]^{-1/2} \int d^3p \, \frac{e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_2}}{[\alpha^2(1-t) + \beta^2 t + p^2]^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 - 1}} \\ & \times \sum_{\ell'_1 m'_1} G(\ell_1 m_1 | \ell'_1 m'_1) \sum_{\ell'_2 m'_2} G(\ell_2 m_2 | \ell'_2 m'_2) [\mathcal{Y}_{\lambda'_1}^{\mu'_1}(-i\mathbf{p})]^* \mathcal{Y}_{\lambda'_2}^{\mu'_2}(-i\mathbf{p}) \\ & \times (-1)^{\ell'_2} t^{(\ell'_1 - \ell'_2)/2} (1-t)^{(\ell'_2 - \ell'_1)/2} (\alpha^2(1-t) + \beta^2 t + p^2)^{(\ell'_1 + \ell'_2)/2} \\ & \times C_{n_1 + \lambda'_1, \ell'_1, m'_1}^{n_2 + \lambda'_2, \ell'_2, m'_2} \left( (\alpha^2(1-t) + \beta^2 t + p^2)^{1/2}, (\alpha^2(1-t) + \beta^2 t + p^2)^{1/2}, \mathcal{R}(t) \right) \end{aligned} \quad (7.1-42)$$

mit

$$\mathcal{R}(t) = \frac{\mathbf{R}_1 - (1-t)\mathbf{R}_2}{\sqrt{t(1-t)}}. \quad (7.1-43)$$

Führt man nun noch mit Hilfe der Rayleigh-Entwicklung (B.1-4) die Winkelintegrationen aus, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \mathcal{I} = & (2\pi)^3 (-1)^{\ell_2} [t(1-t)]^{-1/2} \int_0^\infty dp \, \frac{p^2}{[\alpha^2(1-t) + \beta^2 t + p^2]^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 - 1}} \\ & \times \sum_{\ell'_1 m'_1} G(\ell_1 m_1 | \ell'_1 m'_1) \sum_{\ell'_2 m'_2} G(\ell_2 m_2 | \ell'_2 m'_2) p^{\lambda'_1 + \lambda'_2} \\ & \times t^{(\ell'_1 - \ell'_2)/2} (1-t)^{(\ell'_2 - \ell'_1)/2} (\alpha^2(1-t) + \beta^2 t + p^2)^{(\ell'_1 + \ell'_2)/2} \\ & \times C_{n_1 + \lambda'_1, \ell'_1, m'_1}^{n_2 + \lambda'_2, \ell'_2, m'_2} \left( (\alpha^2(1-t) + \beta^2 t + p^2)^{1/2}, (\alpha^2(1-t) + \beta^2 t + p^2)^{1/2}, \mathcal{R}(t) \right) \\ & \times \left[ \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \lambda'_2 \mu'_2 | \lambda'_1 \mu'_1 | \ell \mu'_2 - \mu'_1 \rangle j_\ell(pR_2) Y_{\ell}^{\mu'_2 - \mu'_1}(\mathbf{R}_2/R_2) (-1)^{\Delta\ell} \right]. \end{aligned} \quad (7.1-44)$$

An die Abkürzungen  $\lambda'_i = \ell_i - \ell'_i$  und  $\mu'_i = m_i - m'_i$  für  $i = 1, 2$  sei erinnert. Ferner wurde  $\Delta\ell = (\lambda'_1 + \lambda'_2 - \ell)/2$  gesetzt. Wegen  $\mathcal{R}(t)$  siehe Gl. (7.1-43). Der Phasenfaktor wurde aufgrund der Auswahlregeln der Gaunt-Koeffizienten folgendermaßen umgeformt:

$$(-i)^{\lambda'_2 - \lambda'_1 + \ell} (-1)^{\ell'_2} = (-1)^{\Delta\ell} (-1)^{\ell_2}. \quad (7.1-45)$$

Einsetzen in Gl. (7.1-37) liefert nun das Resultat

$$\begin{aligned} D_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) &= 8(-1)^{\ell_2} \alpha^{2n_1 + \ell_1 - 1} \beta^{2n_2 + \ell_2 - 1} \\ &\times \frac{(n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 1)!}{(n_1 + \ell_1)!(n_1 + \ell_1)!} \int_0^1 dt (1-t)^{n_1 + \ell_1/2 - 1/2} t^{n_2 + \ell_2/2 - 1/2} \\ &\times \int_0^\infty dp \frac{p^2}{[\alpha^2(1-t) + \beta^2 t + p^2]^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 - 1}} \\ &\times \sum_{\ell'_1 m'_1} G(\ell_1 m_1 | \ell'_1 m'_1) \sum_{\ell'_2 m'_2} G(\ell_2 m_2 | \ell'_2 m'_2) p^{\lambda'_1 + \lambda'_2} \\ &\times t^{(\ell'_1 + \lambda'_2)/2} (1-t)^{(\ell'_2 + \lambda'_1)/2} (\alpha^2(1-t) + \beta^2 t + p^2)^{(\ell'_1 + \ell'_2)/2} \\ &\times C_{n_1 + \lambda'_1, \ell'_1, m'_1}^{n_2 + \lambda'_2, \ell'_2, m'_2} \left( (\alpha^2(1-t) + \beta^2 t + p^2)^{1/2}, (\alpha^2(1-t) + \beta^2 t + p^2)^{1/2}, \mathcal{R}(t) \right) \\ &\times \left[ \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \lambda'_2 \mu'_2 | \lambda'_1 \mu'_1 | \ell \mu'_2 - \mu'_1 \rangle j_\ell(pR_2) Y_{\ell}^{\mu'_2 - \mu'_1}(\mathbf{R}_2/R_2) (-1)^{\Delta\ell} \right]. \end{aligned} \quad (7.1-46)$$

Dies ist die erste der angekündigten drei neuen Integraldarstellungen. Man sieht, daß diese Darstellung eine gewisse Ähnlichkeit mit der bekannten Integraldarstellung (7.1-34) hat. Anstelle des Integrals über Überlappungsintegrale tritt hier aber ein Integral über Coulomb-Integrale mit gleichen Exponentialparametern. Für diese werden wir im nächsten Kapitel eine Reihe von Darstellungen<sup>4</sup> angeben. Unter diesen werden auch endliche, analytische Beziehungen sein, ähnlich wie man für Überlappungsintegrale mit gleichen Exponentialparametern ja endliche Darstellungen kennt, wie z. B. das Faltungstheorem. Der numerische Aufwand bei der Auswertung dieser neuen Integraldarstellung unterscheidet sich bei Verwendung dieser endlichen Darstellungen des Coulomb-Integrales kaum von dem für die

<sup>4</sup> Wenn man so will, erhält man für jede dieser expliziten Darstellungen des Coulomb-Integrales eine eigene Darstellung des dreizentriigen Kernanziehungsintegrals. In diesem Sinne hätte man also eigentlich nicht nur eine neue, sondern eine ganze Reihe von neuen Darstellungen des Kernanziehungsintegrals gefunden.

Auswertung der bekannten Darstellung (7.1-34), soweit es die Berechnung der inneren Integrale betrifft. Auch die Zahl der endlichen, inneren Summen ist dann die gleiche wie in der Darstellung (7.1-34).

Coulomb-Integrale sind Summe zweier Anteile, die für große Abstände der Zentren unterschiedliches asymptotisches Verhalten zeigen. Der eine Anteil fällt algebraisch, der andere exponentiell für große Abstände der Zentren und große Exponentialparameter. Für große  $R_1$  und/oder große  $R_2$  wird das letzte Argument der Coulomb-Integrale groß, also der Abstand der beiden Zentren. Für große  $p$  wird der Exponentialparameter der Coulomb-Integrale groß. In all diesen Fällen fällt ein Anteil der Coulomb-Integrale algebraisch, der andere exponentiell. An die Stelle des exponentiellen Abfalls des Integranden für große  $p$ , wie er bei der Integraldarstellung (7.1-34) für  $R_2 \neq 0$  auftrat, tritt hier also in jedem Falle ein algebraischer Abfall des Integranden.

In Abhängigkeit von  $R_1$  treten hier im Gegensatz zur Darstellung (7.1-34) keine Oszillationen auf. Oszillationen treten vielmehr auf für große Werte von  $pR_2$ , dem Argument der sphärischen Bessel-Funktionen. Diese sind nicht exponentiell, sondern nur algebraisch gedämpft, da die Coulomb-Integrale ja einen Anteil enthalten, der nur algebraisch fällt.

Die Herleitung von zwei weiteren, bisher unbekannten Integraldarstellungen für das dreizentrig Kernanziehungsintegral geht ebenfalls von Gl. (7.1-36) aus. Anstelle jetzt aber die verallgemeinerte Feynman-Identität (6.1-7) auf die beiden  $p$ -abhängigen Nenner anzuwenden, kann man diese Identität auch benutzen, um den Faktor  $q^{-2}$  in den  $q$ -abhängigen Nenner zu absorbieren. Wieder nimmt man die Parameterintegration nach außen. Nach der Koordinatentransformation  $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{q} - (1-t)\mathbf{p}$  ergibt sich dann

$$D_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \pi^{-3} \alpha^{2n_1 + \ell_1 - 1} \beta^{2n_2 + \ell_2 - 1} (n_1 + \ell_1 + 1) \int_0^1 dt (1-t)^{n_1 + \ell_1} \mathcal{J} \quad (7.1-47)$$

mit

$$\begin{aligned} \mathcal{J} = & \int \int d^3 p d^3 q e^{-i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{R}_2 - (1-t)\mathbf{R}_1) - i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_1} \\ & \times \frac{[\mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1}(-i(\mathbf{q} + t\mathbf{p}))]^* \mathcal{Y}_{\ell_2}^{m_2}(-i\mathbf{p})}{[(1-t)\alpha^2 + t(1-t)p^2 + q^2]^{n_1 + \ell_1 + 2} [\beta^2 + p^2]^{n_2 + \ell_2 + 1}}. \end{aligned} \quad (7.1-48)$$

Einmalige Anwendung des Additionstheorems (B.3-4) der regulären Kugelfunktionen ergibt

$$\begin{aligned} \mathcal{J} = & 4\pi \sum_{\ell, m} G(\ell_1 m_1 | \ell m) t^\ell \int \int d^3 p d^3 q e^{-i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{R}_2 - (1-t)\mathbf{R}_1) - i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_1} \\ & \times \frac{[\mathcal{Y}_{\ell_1 - \ell}^{m_1 - m}(-i\mathbf{q})]^* [\mathcal{Y}_\ell^m(-i\mathbf{p})]^* \mathcal{Y}_{\ell_2}^{m_2}(-i\mathbf{p})}{[(1-t)\alpha^2 + t(1-t)p^2 + q^2]^{n_1 + \ell_1 + 2} [\beta^2 + p^2]^{n_2 + \ell_2 + 1}}. \end{aligned} \quad (7.1-49)$$

Wie im Fall der Herleitung der anderen beiden Integraldarstellungen kann man jetzt entweder die Integration über  $\mathbf{p}$  oder über  $\mathbf{q}$  ausführen.

Um die Integration über  $\mathbf{p}$  in Gl. (7.1-49) auszuführen, vergleicht man  $\mathcal{J}$  mit der Fourier-Darstellung (Grotendorst 1985, S. 81, Gl. (5.2-2))

$$S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = \frac{2}{\pi} \alpha^{2n_1 + \ell_1 - 1} \beta^{2n_2 + \ell_2 - 1} \int e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}} \frac{[\mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1}(-i\mathbf{p})]^* \mathcal{Y}_{\ell_2}^{m_2}(-i\mathbf{p})}{[\alpha^2 + p^2]^{n_1 + \ell_1 + 1} [\beta^2 + p^2]^{n_2 + \ell_2 + 1}} d^3 p \quad (7.1-50)$$

des Überlappungsintegrals mit verschiedenen Exponentialparametern, die aus der entsprechenden Darstellung (6.1-5) der Fourier-Transformierten einer zweizentrierten Dichte sofort folgt. Um Gl. (7.1-50) anwenden zu können, zieht man zunächst einen Faktor  $t(1-t)$  aus dem  $q$ -abhängigen Nenner in Gl. (7.1-49). Es folgt

$$\begin{aligned} \mathcal{J} &= 4\pi [t(1-t)]^{-(n_1 + \ell_1 + 2)} \sum_{\ell, m} G(\ell_1 m_1 | \ell m) t^\ell \iint d^3 p d^3 q e^{-i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{R}_2 - (1-t)\mathbf{R}_1) - i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_1} \\ &\times \frac{[\mathcal{Y}_{\ell_1 - \ell}^{m_1 - m}(-i\mathbf{q})]^* [\mathcal{Y}_\ell^m(-i\mathbf{p})]^* \mathcal{Y}_{\ell_2}^{m_2}(-i\mathbf{p})}{[\alpha^2/t + q^2/[t(1-t)] + p^2]^{n_1 + \ell_1 + 2} [\beta^2 + p^2]^{n_2 + \ell_2 + 1}}. \end{aligned} \quad (7.1-51)$$

Jetzt kann man das Integral über  $\mathbf{p}$  mit Hilfe von Gl. (7.1-50) ausführen. Man erhält

$$\begin{aligned} \mathcal{J} &= 2\pi^2 [t(1-t)]^{-(n_1 + \ell_1 + 2)} \sum_{\ell, m} G(\ell_1 m_1 | \ell m) t^\ell \int d^3 q e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_1} [\mathcal{Y}_{\ell_1 - \ell}^{m_1 - m}(-i\mathbf{q})]^* \\ &\times \beta^{-(2n_2 + \ell_2 - 1)} [\alpha^2/t + q^2/[t(1-t)]]^{-(2(1+n_1 + \ell_1 - \ell) + \ell - 1)/2} \\ &\times S_{1+n_1 + \ell_1 - \ell, \ell, m}^{n_2, \ell_2, m_2} \left( [\alpha^2/t + q^2/[t(1-t)]]^{1/2}, \beta, (\mathbf{R}_2 - (1-t)\mathbf{R}_1) \right). \end{aligned} \quad (7.1-52)$$

Mit der Rayleigh-Entwicklung kann man auch hier die Winkelintegrationen ausführen. Es gilt

$$\begin{aligned} \mathcal{J} &= (2\pi)^3 [t(1-t)]^{-(n_1 + \ell_1 + 2)} \sum_{\ell, m} G(\ell_1 m_1 | \ell m) t^{\ell/2 + n_1 + \ell_1 + 2} [\mathcal{Y}_{\ell_1 - \ell}^{m_1 - m}(\mathbf{R}_1/R_1)]^* \\ &\times \beta^{-(2n_2 + \ell_2 - 1)} \int_0^\infty dq q^{2 + \ell_1 - \ell} j_{\ell_1 - \ell}(qR_1) [\alpha^2 + q^2/(1-t)]^{-(2(1+n_1 + \ell_1 - \ell) + \ell - 1)/2} \\ &\times S_{1+n_1 + \ell_1 - \ell, \ell, m}^{n_2, \ell_2, m_2} \left( [\alpha^2 + q^2/(1-t)]^{1/2}, \beta \sqrt{t}, (\mathbf{R}_2 - (1-t)\mathbf{R}_1)/\sqrt{t} \right). \end{aligned} \quad (7.1-53)$$

Hier wurde etwas vereinfacht. Insbesondere wurde die Relation

$$S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\gamma\alpha, \gamma\beta, \mathbf{R}/\gamma) = \gamma^{-3} S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) \quad (7.1-54)$$



verwandt, um einen Faktor  $t^{-1/2}$  aus dem ersten Exponentialparameter der Überlappingsintegrale herauszuziehen. Nach einer Koordinatentransformation  $q \rightarrow q\sqrt{1-t}$  ergibt sich

$$\begin{aligned} \mathcal{J} &= (2\pi)^3 [t(1-t)]^{-(n_1+\ell_1+2)} t^{-(2n_2+\ell_2-1)} \\ &\times \sum_{\ell, m} G(\ell_1 m_1 | \ell m) t^{\ell/2+n_1+\ell_1+2} (1-t)^{3/2+(\ell_1-\ell)/2} [Y_{\ell_1-\ell}^{m_1-m}(\mathbf{R}_1/R_1)]^* \\ &\times \int_0^\infty dq q^{2+\ell_1-\ell} j_{\ell_1-\ell}(qR_1\sqrt{1-t}) [\alpha^2 + q^2]^{-(2(1+n_1+\ell_1-\ell)+\ell-1)/2} \\ &\times S_{1+n_1+\ell_1-\ell, \ell, m}^{n_2, \ell_2, m_2} \left( [\alpha^2 + q^2]^{1/2}, \beta\sqrt{t}, (\mathbf{R}_2 - (1-t)\mathbf{R}_1)/\sqrt{t} \right). \end{aligned} \quad (7.1-55)$$

Dies kann man nun in Gl. (7.1-47) einsetzen mit dem Ergebnis

$$\begin{aligned} D_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) &= 8 \alpha^{2n_1+\ell_1-1} (n_1 + \ell_1 + 1) \\ &\times \int_0^1 dt (1-t)^{-1/2} \sum_{\ell, m} G(\ell_1 m_1 | \ell m) t^{\ell/2} (1-t)^{(\ell_1-\ell)/2} [Y_{\ell_1-\ell}^{m_1-m}(\mathbf{R}_1/R_1)]^* \\ &\times \int_0^\infty dq q^{2+\ell_1-\ell} j_{\ell_1-\ell}(qR_1\sqrt{1-t}) [\alpha^2 + q^2]^{-(n_1+\ell_1-\ell/2+1/2)} \\ &\times S_{1+n_1+\ell_1-\ell, \ell, m}^{n_2, \ell_2, m_2} \left( [\alpha^2 + q^2]^{1/2}, \beta\sqrt{t}, (\mathbf{R}_2 - (1-t)\mathbf{R}_1)/\sqrt{t} \right). \end{aligned} \quad (7.1-56)$$

Die verbleibende Wurzelsingularität bei  $t = 1$  kann man durch die Substitution  $u = (1-t)^{1/2}$  beseitigen. Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} D_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) &= 16 \alpha^{2n_1+\ell_1-1} (n_1 + \ell_1 + 1) \\ &\times \int_0^1 du \sum_{\ell, m} G(\ell_1 m_1 | \ell m) [Y_{\ell_1-\ell}^{m_1-m}(\mathbf{R}_1/R_1)]^* (1-u^2)^{\ell/2} u^{\ell_1-\ell} \\ &\times \int_0^\infty dq \frac{q^{2+\ell_1-\ell} j_{\ell_1-\ell}(quR_1)}{[\alpha^2 + q^2]^{n_1+\ell_1-\ell/2+1/2}} \\ &\times S_{1+n_1+\ell_1-\ell, \ell, m}^{n_2, \ell_2, m_2} \left( [\alpha^2 + q^2]^{1/2}, \beta u, (\mathbf{R}_2 - u^2\mathbf{R}_1)/\sqrt{1-u^2} \right). \end{aligned} \quad (7.1-57)$$

Die zweidimensionale Integraldarstellung (7.1-57) für das dreizentrigre Kernanziehungsintegral weist deutlich weniger innere Summen auf als die bisher angegebenen. Allerdings treten hier als innere Integrale Überlappingsintegrale mit verschiedenen Exponentialparametern

auf. Für diese ist als endliche Darstellung nur die Jacobi-Polynom-Darstellung bekannt. Diese wird für kleine Abstände der Zentren und kleine Unterschiede der Exponentialparameter aber numerisch instabil, wie wir in Kapitel 6 gesehen haben. Für  $\beta \ll \alpha$  und  $R_2 \gg R_1$  sollte man diese Darstellung allerdings günstig verwenden können. Denn dann sind alle Argumente der Überlappungsintegrale in Bereichen, für die die Jacobi-Polynom-Darstellung die schnelle und sichere Berechnung der Integrale erlaubt. Falls  $\alpha \ll \beta$  gilt, kann man die Symmetrierelation (7.1-31) verwenden und dann die obige Integraldarstellung in Verbindung mit der Jacobi-Polynom-Darstellung benutzen. Aufgrund der sphärischen Bessel-Funktionen treten auch bei der Integraldarstellung (7.1-57) Oszillationen auf, die für große Werte von  $uqR_1$  numerisch bedeutsam sind. Diese sind allerdings aufgrund des exponentiellen Abfalls der Überlappungsintegrale wahrscheinlich ausreichend gedämpft.

Die Herleitung einer weiteren neuen Integraldarstellung für das dreizentrig Kernanziehungsintegral geht ebenfalls von Gl. (7.1-49) aus. Die Integration über  $\mathbf{q}$  in dieser Gleichung läßt sich sehr einfach ausführen. Unter Verwendung der Fourier-Darstellung (4.4-7) der  $B$ -Funktionen erkennt man sofort, daß eine  $B$ -Funktion auftritt. Man erhält

$$\begin{aligned} \mathcal{J} = & (2\pi)^3 \sum_{\ell, m} G(\ell_1 m_1 | \ell m) t^\ell \int d^3 p e^{-i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{R}_2 - (1-t)\mathbf{R}_1)} \\ & \times \frac{[\mathcal{Y}_\ell^m(-i\mathbf{p})]^* \mathcal{Y}_{\ell_2}^{m_2}(-i\mathbf{p}) [B_{1+n_1+\ell, \ell_1-\ell}^{m_1-m}([(1-t)\alpha^2 + t(1-t)p^2]^{1/2}, \mathbf{R}_1)]^*}{[\beta^2 + p^2]^{n_2+\ell_2+1} [(1-t)\alpha^2 + t(1-t)p^2]^{n_1+(\ell_1+\ell+1)/2}}. \end{aligned} \quad (7.1-58)$$

Die Rayleigh-Entwicklung erlaubt es, die Winkelintegrationen auszuführen. Man erhält

$$\begin{aligned} \mathcal{J} = & 2(2\pi)^4 (-1)^{\ell_2} \sum_{\ell, m} G(\ell_1 m_1 | \ell m) t^\ell \\ & \times \int_0^\infty dp \frac{p^{2+\ell+\ell_2} [B_{1+n_1+\ell, \ell_1-\ell}^{m_1-m}([(1-t)\alpha^2 + t(1-t)p^2]^{1/2}, \mathbf{R}_1)]^*}{[\beta^2 + p^2]^{n_2+\ell_2+1} [(1-t)\alpha^2 + t(1-t)p^2]^{n_1+(\ell_1+\ell+1)/2}} \\ & \times \left[ \sum_{\ell'=\ell'_{\min}}^{\ell'_{\max}} {}^{(2)} \langle \ell_2 m_2 | \ell m | \ell' m_2 - m \rangle (-1)^{\Delta \ell'} \right. \\ & \left. \times j_{\ell'}(p|\mathbf{R}_2 - (1-t)\mathbf{R}_1|) Y_{\ell'}^{m_2-m} \left( \frac{\mathbf{R}_2 - (1-t)\mathbf{R}_1}{|\mathbf{R}_2 - (1-t)\mathbf{R}_1|} \right) \right]. \end{aligned} \quad (7.1-59)$$

Hier wurde der Phasenfaktor gemäß

$$(-i)^{\ell_2-\ell+\ell'} = (-1)^{\Delta \ell' + \ell_2} \quad (7.1-60)$$

umgeformt, wobei die Tatsache verwendet wurde, daß  $\Delta \ell' = (\ell_2 + \ell - \ell')/2$  eine nichtnegative, ganze Zahl ist. Dies folgt aus den Auswahlregeln der Gaunt-Koeffizienten.

Setzt man dieses Resultat in Gl. (7.1-47) ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned}
 D_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) &= 32\pi (-1)^{\ell_2} \alpha^{2n_1 + \ell_1 - 1} \beta^{2n_2 + \ell_2 - 1} \\
 &\times (n_1 + \ell_1 + 1) \int_0^1 dt (1-t)^{n_1 + \ell_1} \sum_{\ell, m} G(\ell_1 m_1 | \ell m) t^\ell \\
 &\times \int_0^\infty dp \frac{p^{2+\ell+\ell_2} [B_{1+n_1+\ell, \ell_1-\ell}^{m_1-m} ([ (1-t)\alpha^2 + t(1-t)p^2 ]^{1/2}, \mathbf{R}_1)]^*}{[\beta^2 + p^2]^{n_2+\ell_2+1} [(1-t)\alpha^2 + t(1-t)p^2]^{n_1+(\ell_1+\ell+1)/2}} \\
 &\times \left[ \sum_{\ell'=\ell'_{\min}}^{\ell'_{\max}} {}^{(2)} \langle \ell_2 m_2 | \ell m | \ell' m_2 - m \rangle (-1)^{\Delta \ell'} \right. \\
 &\left. \times j_{\ell'}(p|\mathbf{R}_2 - (1-t)\mathbf{R}_1|) Y_{\ell'}^{m_2-m} \left( \frac{\mathbf{R}_2 - (1-t)\mathbf{R}_1}{|\mathbf{R}_2 - (1-t)\mathbf{R}_1|} \right) \right].
 \end{aligned} \tag{7.1-61}$$

Etwas Sorgfalt ist nötig an der Integrationsgrenze  $t = 1$ . Hier wird der Integrand singulär wie  $(1-t)^{-1/2}$ . Diese Schwierigkeit ist jedoch durch die Koordinatentransformation  $u = (1-t)^{1/2}$  leicht zu umgehen. Es ergibt sich die zweidimensionale Integraldarstellung

$$\begin{aligned}
 D_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) &= 64\pi (-1)^{\ell_2} \alpha^{2n_1 + \ell_1 - 1} \beta^{2n_2 + \ell_2 - 1} \\
 &\times (n_1 + \ell_1 + 1) \int_0^1 du \sum_{\ell, m} G(\ell_1 m_1 | \ell m) (1-u^2)^\ell u^{\ell_1 - \ell} \\
 &\times \int_0^\infty dp \frac{p^{2+\ell+\ell_2} [B_{1+n_1+\ell, \ell_1-\ell}^{m_1-m} ([\alpha^2 + (1-u^2)p^2]^{1/2}, u\mathbf{R}_1)]^*}{[\beta^2 + p^2]^{n_2+\ell_2+1} [\alpha^2 + p^2(1-u^2)]^{n_1+(\ell_1+\ell+1)/2}} \\
 &\times \sum_{\ell'=\ell'_{\min}}^{\ell'_{\max}} {}^{(2)} \langle \ell_2 m_2 | \ell m | \ell' m_2 - m \rangle (-1)^{\Delta \ell'} \\
 &\times j_{\ell'}(p|\mathbf{R}_2 - u^2\mathbf{R}_1|) Y_{\ell'}^{m_2-m} \left( \frac{\mathbf{R}_2 - u^2\mathbf{R}_1}{|\mathbf{R}_2 - u^2\mathbf{R}_1|} \right)
 \end{aligned} \tag{7.1-62}$$

für das dreizentrigte Kernanziehungsintegral mit  $B$ -Funktionen.

Die Integraldarstellung (7.1-62) ist verhältnismäßig kompakt. Sie enthält nur drei innere Summen. Der Integrand fällt für große  $p$  exponentiell, falls  $R_1 \neq 0$  gilt. Für große Abstände der Zentren der beiden  $B$ -Funktionen, also für große Werte von  $R_2$ , treten Oszillationen auf, die die numerisch erzielbare Genauigkeit begrenzen sollten. Auch für große Werte von  $R_1$  treten Oszillationen auf, diese sind allerdings exponentiell gedämpft und sollten daher numerisch wesentlich weniger Auswirkungen haben. Es sei hier noch bemerkt, daß die

Struktur des Integrals über  $p$  der Integraldarstellung (G.3-10) für die unvollständige Sigma-Funktion  $\sigma_\nu(A, 2n+1, x)$  stark ähnelt. Ob man diese Ähnlichkeit ausnutzen kann, um das Integral über  $p$  durch unvollständige Sigma-Funktionen darzustellen, ist derzeit eine offene Frage.

Bisher wurden alle Integraldarstellungen mit der Fourier-Transformationsmethode hergeleitet. Es soll jetzt eine Integraldarstellung für das dreizentrigte Kernanziehungsintegral unter Anwendung der Bessel-Transformationsmethode abgeleitet werden. Wie man dazu im Prinzip vorgehen muß, wurde schon in Abschnitt 4.3.2 beschrieben.

Durch Multiplikation von Gl. (3.5-12) mit  $r^{-1}$  und Integration über  $\mathbf{r}$  erhält man nach Vertauschung der Integrationsreihenfolge und der Transformation  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r} + \mathcal{R}_{21}(t)$  der Variablen die Beziehung

$$\begin{aligned}
 \int \frac{1}{r} \left[ B_{n_1, \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \right]^* B_{n_2, \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2) d^3r &= \frac{(4\pi)^2 \alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_2}}{(2\pi)^{1/2} 2^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \\
 &\times \int_0^1 t^{n_1 - 3/2} (1-t)^{n_2 - 3/2} \sum_{\ell'_1, m'_1} G(\ell_1 m_1 | \ell'_1 m'_1) \sum_{\ell'_2, m'_2} G(\ell_2 m_2 | \ell'_2 m'_2) \\
 &\times \left[ \mathcal{Y}_{\ell_1 - \ell'_1}^{m_1 - m'_1}(\mathcal{R}_{21}(t) - \mathbf{R}_1) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell_2 - \ell'_2}^{m_2 - m'_2}(\mathcal{R}_{21}(t) - \mathbf{R}_2) \\
 &\times \sum_{\ell = \ell_{\min}}^{\ell_{\max}} (-1)^\ell \langle \ell'_2 m'_2 | \ell'_1 m'_1 | \ell m'_2 - m'_1 \rangle \\
 &\times \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathcal{R}_{21}(t)|} r^{2\Delta\ell + \ell} Y_{\ell}^{m'_2 - m'_1}(\mathbf{r}/r) \\
 &\times \hat{k}_{n_1 + n_2 - 1} \left( \sqrt{[\zeta(\alpha, \beta, t)]^2 r^2 + [A(\alpha, \beta, t, R_{21})]^2} \right) d^3r dt
 \end{aligned} \tag{7.1-63}$$

mit den Abkürzungen

$$\zeta(\alpha, \beta, t) = \sqrt{\frac{\alpha^2}{t} + \frac{\beta^2}{1-t}} \tag{7.1-64}$$

und

$$A(\alpha, \beta, t, R_{21}) = \frac{\alpha\beta}{\sqrt{\alpha^2(1-t) + \beta^2 t}} R_{21}. \tag{7.1-65}$$

An die Definition (3.5-13) von  $\mathcal{R}_{21}(t)$  sei erinnert. Wir schreiben  $\mathfrak{R}_{21}(t) = |\mathcal{R}_{21}(t)|$ . Außerdem ist wie üblich  $\mathbf{R}_{21} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1$  und  $R_{21} = |\mathbf{R}_{21}|$  gesetzt.

Unter Verwendung der Rayleigh-Entwicklung (B.1-5) kann man nun die Winkelintegration ausführen. Das verbleibende Radialintegral kann man unter Verwendung der Definitionen

und Ergebnisse von Anhang G ausführen. Es hat die Form

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \frac{r_\ell}{r^{\ell+1}} r^{2\Delta\ell+\ell+2} \widehat{k}_{n_1+n_2-1} \left( \sqrt{[\zeta(\alpha, \beta, t)]^2 r^2 + [A(\alpha, \beta, t, R_{21})]^2} \right) dr \\ &= [\zeta(\alpha, \beta, t) \mathfrak{R}_{21}(t)]^{-\ell-1} [\zeta(\alpha, \beta, t)]^{-(2\Delta\ell+\ell+2)} \\ & \times \left\{ \sigma_{n_1+n_2-1} (A(\alpha, \beta, t, R_{21}), 2\Delta\ell + 2\ell + 3, \zeta(\alpha, \beta, t) \mathfrak{R}_{21}(t)) \right. \\ & \quad \left. + [\zeta(\alpha, \beta, t) \mathfrak{R}_{21}(t)]^{2\ell+1} \Sigma_{n_1+n_2-1} (A(\alpha, \beta, t, R_{21}), 2\Delta\ell + 2, \zeta(\alpha, \beta, t) \mathfrak{R}_{21}(t)) \right\}. \end{aligned} \quad (7.1-66)$$

Insgesamt ergibt sich

$$\begin{aligned} & \int \frac{1}{r} \left[ B_{n_1, \ell_1}^{m_1}(\alpha, r - \mathbf{R}_1) \right]^* B_{n_2, \ell_2}^{m_2}(\beta, r - \mathbf{R}_2) d^3 r = \frac{(4\pi)^3 \alpha^{\ell_1} \beta^{\ell_2}}{(2\pi)^{1/2} 2^{n_1+\ell_1+n_2+\ell_2} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \\ & \times \int_0^1 t^{n_1-3/2} (1-t)^{n_2-3/2} \sum_{\ell'_1, m'_1} G(\ell_1 m_1 | \ell'_1 m'_1) \sum_{\ell'_2, m'_2} G(\ell_2 m_2 | \ell'_2 m'_2) \\ & \times \left[ \mathcal{Y}_{\ell_1-\ell'_1}^{m_1-m'_1}(\mathcal{R}_{21}(t) - \mathbf{R}_1) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell_2-\ell'_2}^{m_2-m'_2}(\mathcal{R}_{21}(t) - \mathbf{R}_2) [\zeta(\alpha, \beta, t)]^{-(\ell'_1+\ell'_2+2)} \\ & \times (-1)^{\ell'_1+\ell'_2} \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \frac{1}{2\ell+1} \langle \ell'_2 m'_2 | \ell'_1 m'_1 | \ell m'_2 - m'_1 \rangle \mathcal{Z}_\ell^{m'_2-m'_1}(\zeta(\alpha, \beta, t) \mathcal{R}_{21}(t)) \\ & \times \left\{ \sigma_{n_1+n_2-1} (A(\alpha, \beta, t, R_{21}), 2\Delta\ell + 2\ell + 3, \zeta(\alpha, \beta, t) \mathfrak{R}_{21}(t)) \right. \\ & \quad \left. + [\zeta(\alpha, \beta, t) \mathfrak{R}_{21}(t)]^{2\ell+1} \Sigma_{n_1+n_2-1} (A(\alpha, \beta, t, R_{21}), 2\Delta\ell + 2, \zeta(\alpha, \beta, t) \mathfrak{R}_{21}(t)) \right\} dt. \end{aligned} \quad (7.1-67)$$

Dies ist eine eindimensionale Integraldarstellung für das dreizentrigte Kernanziehungsintegral mit  $B$ -Funktionen. Denn die unvollständigen Sigma-Funktionen kann man als gut untersuchte und auch im Falle ganzzahliger Indizes gut zu berechnende spezielle Funktionen ansehen. Auch bei dieser Integraldarstellung dürfte es für stark unterschiedliche Exponentialparameter zu scharfen Spitzen kommen. Oszillationen scheinen hingegen kein Problem zu sein. Eine genaue Untersuchung der numerischen Eigenschaften dieser Integraldarstellung steht noch aus. Trotzdem ist zu vermuten, daß man etwaige Probleme, die durch Spitzen verursacht werden könnten, mit Möbius-Quadraturverfahren in den Griff bekommen kann.

Der Zusammenhang zur Standardform ist durch die Gleichungen

$$\int \frac{1}{r} \left[ B_{n_1, \ell_1}^{m_1}(\alpha, r - \mathbf{R}_1) \right]^* B_{n_2, \ell_2}^{m_2}(\beta, r - \mathbf{R}_2) d^3 r = D_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, -\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_{21}) \quad (7.1-68)$$

bzw.

$$D_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \int \frac{1}{r} \left[ B_{n_1, \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r} + \mathbf{R}_1) \right]^* B_{n_2, \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2) d^3r \quad (7.1-69)$$

leicht herzustellen.

## 7.2. Numerische Methoden und Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden numerische Methoden und Ergebnisse beschrieben, die auf der zweidimensionalen Integraldarstellung (7.1-34) für das dreizentrig Kernanziehungsintegral mit  $B$ -Funktionen beruhen.

Wichtige Eigenschaften des Integranden der Darstellung (7.1-34), die auch für die numerische Quadratur der Integraldarstellung von Bedeutung sind, wurden im Abschnitt 7.1.3. auf Seite 204 aufgelistet. Diese Eigenschaften werden im folgenden als bekannt vorausgesetzt.

### 7.2.1. Numerische Methoden

Als numerische Methoden für die Darstellung (7.1-34) kommen Quadraturmethoden in Betracht. Nur Produktregeln werden behandelt, da sie im Falle niedrigdimensionaler Integraldarstellungen Resultate hoher Genauigkeit bei relativ geringem numerischem Aufwand liefern (DR, Kapitel 5). Automatische Quadraturverfahren werden nicht behandelt, weil sie einige Probleme bei mehrdimensionaler Quadratur stellen und da sie schon für eindimensionale Integrale etwa dreimal mehr Auswertungen des Integranden erfordern (Lyness 1977; Lyness 1983). Das letzte Argument beschränkt die Anwendung von automatischen Quadraturverfahren auf Testfälle.

In der folgenden Diskussion von Quadraturmethoden für die Darstellung (7.1-34) behandeln wir nur den dreizentrig Fall, so daß  $R_1$  und  $R_2$  nicht verschwinden. Anderenfalls gibt es ja wesentlich einfachere Darstellungen, wie in Abschnitt 7.1 dargestellt ist. Allerdings kann man die Integraldarstellung (7.1-34) im Prinzip auch für weniger als drei Zentren benutzen.

Wir werden sehen, daß es aufgrund der Oszillationen, die von den sphärischen Bessel-Funktionen in Gl. (7.1-34) verursacht werden, numerische Probleme im Falle großer Werte von  $R_1$  geben kann. In diesem Falle empfiehlt es sich, eine andere Darstellung zu benutzen. Vor allem die mit der Bessel-Transformationsmethode hergeleitete Darstellung (7.1-67) sollte hier günstige Eigenschaften haben, da ihr Integrand überhaupt keine oszillierenden Bestandteile aufweist.

Wenn allerdings die Oszillationen nicht zu stark sind und außerdem exponentiell gedämpft, so darf man erwarten, daß man die in Abschnitt 5.2 ausführlich dargestellten Quadraturverfahren auf der Grundlage von Laguerre-Regeln gewinnbringend einsetzen kann. Insbesondere

ist die in Abschnitt 5.2.3 beschriebene Verbindung mit Möbius-Regeln nützlich, um Probleme mit scharfen Spitzen zu lösen, die aufgrund der Gewichtsfunktion (5.1-2) auftauchen. Gravierend sind diese Probleme für den Fall stark unterschiedlicher Exponentialparameter, wie schon in Abschnitt 5.1 diskutiert wurde.

Numerisch muß man sich für eine Integrationsreihenfolge entscheiden.<sup>5</sup> In der CLL-Methode (vgl. Gln. (5.2-20) und (5.2-21)) und in der ML-Methode (vgl. Gln. (5.2-18) und (5.2-19)) ist die  $p$ -Quadratur jeweils innen. In der LRM-Methode (vgl. Gln. (5.2-13) und (5.2-14)) und der LAM-Methode (vgl. Gln. (5.2-15) und (5.2-16)) dagegen ist die  $p$ -Quadratur außen.

Alle diese Verfahren benutzen für die  $p$ -Quadratur Laguerre-Regeln hoher Ordnung zur Gewichtsfunktion  $e^{-\rho p}$ . Die empirische Regel (5.2-5) zur Wahl von  $\rho$  kann man hier genauer fassen (Homeier und Steinborn 1990b):

$$\rho = \max(R_1, R_2, 1/\alpha, 1/\beta). \quad (7.2-1)$$

Den so erhaltenen Wert von  $\rho$  kann man mit Zahlen der Größenordnung Eins multiplizieren. Auch dann kann man zufriedenstellende Konvergenz bei Betrachtung von  $p$  feststellen. Die entsprechenden Quadratursummen können aufgrund bestimmter Kriterien abgebrochen werden. Dies erlaubt die Einsparung von Auswertungen des jeweiligen Integranden, wie in Abschnitt 5.2 beschrieben wurde. Beispiele werden im nächsten Abschnitt angeführt.

Für die Auswertung der Integrale über  $t$  werden außer beim CLL-Verfahren, das auf einer zusammengesetzten Gauß-Legendre-Quadratur mit drei Teilintervallen basiert, stets Möbius-Legendre-Regeln  $M_n^{(\xi)}$  verwendet. Diese Quadraturregeln sind in Abschnitt 5.1.2 beschrieben. Die Verbindung dieser Regeln mit den Laguerre-Regeln, insbesondere die Berechnung der Parameter der Möbius-Transformationen ist in Abschnitt 5.2.3 beschrieben. Alle vier angegebenen Verfahren erlauben es, die Quadraturregeln dem Verlauf des Integranden des Integrals über  $t$  anzupassen. Während man bei der CLL-Methode die Ordnungen der Gauß-Legendre-Regeln allerdings von Hand an den Verlauf des Integranden anpassen muß, um die Spitzen zu berücksichtigen, kann man bei den anderen Verfahren stets den gleichen Satz von Ordnungen der Möbius-Regeln verwenden. Das heißt nicht, daß immer die gleichen Möbius-Regeln verwendet werden. Denn es gibt ja als zusätzlichen Freiheitsgrad den Parameter der Möbius-Transformation. Dieser Parameter wird dem speziellen Verlauf der

---

<sup>5</sup> Denn die Auswertung mehrdimensionaler Summen mittels des Computers ist im Gegensatz zur analytischen Rechnung mitunter stark von der Reihenfolge abhängig. Rechnet man die beiden Quadratursummen der Produktregel vom Typ (5.2-3) mit, so umfaßt die numerische Auswertung der Integraldarstellung insgesamt neun endliche Summen. Diese große Anzahl geschachtelter Summen hat negative Auswirkungen auf die Schnelligkeit der Berechnung.

Gewichtsfunktion (5.1-2) angepaßt. So ergeben sich effiziente Quadraturverfahren, die im Falle stark unterschiedlicher Exponentialparameter deutlich schneller konvergieren als die CLL-Methode. Dies ergibt sich anhand der im folgenden präsentierten Ergebnisse.

### 7.2.2. Numerische Ergebnisse

In Tabellen 7.2.I bis 7.2.V werden verschiedene Quadraturverfahren für dreizentrigte Kernanziehungsintegrale mit *normierten*  $B$ -Funktionen miteinander verglichen. Die genaue Definition dieses Kernanziehungsintegrals ist Gl. (2.6-18) in Verbindung mit Gl. (3.4-4) zu entnehmen. Die verglichenen Verfahren sind die CLL-Methode, die ML-Methode, die LRM-Methode und die LAM-Methode, die in Abschnitt 5.2 eingeführt wurden. Die Integrale sind alle reell, da alle Zentren jeweils in der  $x, z$ -Ebene liegen. Zu jedem betrachteten Integral wird die Konvergenz der Verfahren sowohl für den  $t$ - als auch den  $p$ -Bereich betrachtet. Vergleichskriterium ist stets die Zahl  $N_{eval}$  der Auswertungen des Integranden. Für jede Methode werden in den einzelnen Tabellen zunächst vier Resultate für eine festgehaltene Laguerre-Regel und zunehmender Genauigkeit im  $t$ -Bereich angeführt, dann noch einmal vier analoge Werte für eine genauere Regel im  $p$ -Bereich. Der Vergleich dieser Werte mit den entsprechenden vier Werten für die Laguerre-Regel mit weniger Stützstellen erlaubt Aussagen über die Konvergenz im  $p$ -Bereich, Vergleiche innerhalb der Vierergruppen hingegen über die Konvergenz im  $t$ -Bereich. Der jeweils vierte Wert ist das genaueste Ergebnis, er liefert quasi den exakten Wert, mit dem die Konvergenz der drei vorangehenden Werte einer Vierergruppe geprüft werden kann.

In Tabelle 7.2.I wird ein skalares Kernanziehungsintegral mit linearer Geometrie der drei Zentren behandelt. In dieser Tabelle darf man aufgrund der angegebenen Werte der Abbruchtoleranzen bei allen Methoden allein auf der Grundlage von relativen Genauigkeiten, also allen außer der LAM-Methode, keine höhere absolute Genauigkeit erwarten als etwa  $0.77 \times 10^{-9}$ . Im  $p$ -Bereich sind 60 Stützstellen einer Laguerre-Regel mit  $\rho = 2.0$  völlig ausreichend für diese Genauigkeit. Mit der CLL-Methode erhält man diese Genauigkeit für 1648 Auswertungen des Integranden, mit der ML-Methode für 756 und mit der LRM-Methode für 623 Auswertungen. Da der Wert des Integrales relativ groß ist, bringt die Verwendung der LAM-Methode kaum Einsparungen.

In Tabelle 7.2.II wird ein nichtskalares Kernanziehungsintegral mit linearer Geometrie der drei Zentren behandelt. In dieser Tabelle darf man aufgrund der angegebenen Werte der Abbruchtoleranzen bei allen Methoden außer der LAM-Methode keine höhere Genauigkeit erwarten als etwa  $0.13 \times 10^{-9}$ . Im  $p$ -Bereich ist Konvergenz auf sieben Stellen erreicht. Für vergleichbare Genauigkeiten benötigt man mit der CLL-Methode etwa doppelt so viele Auswertungen wie bei der ML-Methode und der LRM-Methode. Berücksichtigt man im Rahmen



**Tabelle 7.2.I** Vergleich von Quadraturverfahren für Kernanziehungsintegrale

Verglichen werden Quadraturverfahren für die Darstellung (7.1-34). Folgendes gilt immer:  
 Geometrie:  $R_1 = 0.5$  a. u.,  $\vartheta_1 = 90.00^\circ$ ,  $\varphi_1 = 0.0^\circ$ ,  $R_2 = 2.0$  a. u.,  $\vartheta_2 = 90.00^\circ$ ,  $\varphi_2 = 0.0^\circ$   
 Abbruchtoleranzen: CLL, ML:  $\varepsilon = 10^{-8}$ ; LAM:  $\varepsilon_{\text{abs}} = 10^{-8}$ ; LRM, LAM :  $\varepsilon_1 = 10^{-4}$ ,  
 $\varepsilon_2 = 10^{-6}$ ,  $\varepsilon_3 = 10^{-8}$

$\hat{D}_{5,0,0}^{5,0,0}(1.0, 8.0, R_1, R_2)$	$N_{\text{eval}}$	QUADRATURMETHODE
$0.7675198674 \cdot 10^{-1}$	1017	CLL 5, 10, 15   60(2.0)
$0.7675246166 \cdot 10^{-1}$	1336	CLL 5, 15, 20   60(2.0)
$0.7675237570 \cdot 10^{-1}$	1648	CLL 5, 20, 25   60(2.0)
$0.7675237507 \cdot 10^{-1}$	3298	CLL 30, 30, 30   60(2.0)
$0.7675198671 \cdot 10^{-1}$	1187	CLL 5, 10, 15   80(2.0)
$0.7675246165 \cdot 10^{-1}$	1545	CLL 5, 15, 20   80(2.0)
$0.7675237569 \cdot 10^{-1}$	1916	CLL 5, 20, 25   80(2.0)
$0.7675237506 \cdot 10^{-1}$	3877	CLL 30, 30, 30   80(2.0)
$0.7675237506 \cdot 10^{-1}$	756	ML 21   60(2.0)
$0.7675237508 \cdot 10^{-1}$	864	ML 24   60(2.0)
$0.7675237506 \cdot 10^{-1}$	972	ML 27   60(2.0)
$0.7675237506 \cdot 10^{-1}$	1815	ML 50   60(2.0)
$0.7675237506 \cdot 10^{-1}$	880	ML 21   80(2.0)
$0.7675237506 \cdot 10^{-1}$	1010	ML 24   80(2.0)
$0.7675237507 \cdot 10^{-1}$	1138	ML 27   80(2.0)
$0.7675237507 \cdot 10^{-1}$	2131	ML 50   80(2.0)
$0.7675237542 \cdot 10^{-1}$	623	LRM 60(2.0)   21, 14; 14, 10; 7, 7
$0.7675237542 \cdot 10^{-1}$	712	LRM 60(2.0)   24, 16; 16, 12; 8, 8
$0.7675237542 \cdot 10^{-1}$	890	LRM 60(2.0)   30, 20; 20, 16; 10, 10
$0.7675237542 \cdot 10^{-1}$	1750	LRM 60(2.0)   50, 25; 50, 25; 50, 25
$0.7675237533 \cdot 10^{-1}$	714	LRM 80(2.0)   21, 14; 14, 10; 7, 7
$0.7675237534 \cdot 10^{-1}$	816	LRM 80(2.0)   24, 16; 16, 12; 8, 8
$0.7675237534 \cdot 10^{-1}$	1020	LRM 80(2.0)   30, 20; 20, 16; 10, 10
$0.7675237534 \cdot 10^{-1}$	2050	LRM 80(2.0)   50, 25; 50, 25; 50, 25
$0.7675237527 \cdot 10^{-1}$	609	LAM 60(2.0)   21, 14; 14, 10; 7, 7
$0.7675237527 \cdot 10^{-1}$	696	LAM 60(2.0)   24, 16; 16, 12; 8, 8
$0.7675237527 \cdot 10^{-1}$	870	LAM 60(2.0)   30, 20; 20, 16; 10, 10
$0.7675237527 \cdot 10^{-1}$	1650	LAM 60(2.0)   50, 25; 50, 25; 50, 25
$0.7675237669 \cdot 10^{-1}$	693	LAM 80(2.0)   21, 14; 14, 10; 7, 7
$0.7675237669 \cdot 10^{-1}$	792	LAM 80(2.0)   24, 16; 16, 12; 8, 8
$0.7675237669 \cdot 10^{-1}$	990	LAM 80(2.0)   30, 20; 20, 16; 10, 10
$0.7675237669 \cdot 10^{-1}$	1900	LAM 80(2.0)   50, 25; 50, 25; 50, 25

**Tabelle 7.2.II** Vergleich von Quadraturverfahren für Kernanziehungsintegrale

Verglichen werden Quadraturverfahren für die Darstellung (7.1-34). Folgendes gilt immer:  
 Geometrie:  $R_1 = 0.5$  a. u.,  $\vartheta_1 = 90.00^\circ$ ,  $\varphi_1 = 0.0^\circ$ ,  $R_2 = 2.0$  a. u.,  $\vartheta_2 = 90.00^\circ$ ,  $\varphi_2 = 0.0^\circ$   
 Abbruchtoleranzen: CLL, ML:  $\varepsilon = 10^{-8}$ ; LAM:  $\varepsilon_{\text{abs}} = 10^{-8}$ ; LRM:  $\varepsilon_1 = 10^{-4}$ ,  $\varepsilon_2 = 10^{-6}$ ,  
 $\varepsilon_3 = 10^{-8}$

$\hat{D}_{3,2,2}^{4,1,-1}(1.0, 8.0, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$	$N_{\text{eval}}$	QUADRATURMETHODE
-0.1302009404 $\cdot 10^{-1}$	1132	CLL 5, 10, 15   60(2.0)
-0.1302008381 $\cdot 10^{-1}$	1477	CLL 5, 15, 20   60(2.0)
-0.1302008251 $\cdot 10^{-1}$	1834	CLL 5, 20, 25   60(2.0)
-0.1302008253 $\cdot 10^{-1}$	3607	CLL 30, 30, 30   60(2.0)
-0.1302009576 $\cdot 10^{-1}$	1320	CLL 5, 10, 15   80(2.0)
-0.1302008526 $\cdot 10^{-1}$	1730	CLL 5, 15, 20   80(2.0)
-0.1302008386 $\cdot 10^{-1}$	2137	CLL 5, 20, 25   80(2.0)
-0.1302008374 $\cdot 10^{-1}$	4255	CLL 30, 30, 30   80(2.0)
-0.1302008272 $\cdot 10^{-1}$	857	ML 21   60(2.0)
-0.1302008249 $\cdot 10^{-1}$	984	ML 24   60(2.0)
-0.1302008257 $\cdot 10^{-1}$	1108	ML 27   60(2.0)
-0.1302008255 $\cdot 10^{-1}$	2060	ML 50   60(2.0)
-0.1302008386 $\cdot 10^{-1}$	1016	ML 21   80(2.0)
-0.1302008422 $\cdot 10^{-1}$	1161	ML 24   80(2.0)
-0.1302008395 $\cdot 10^{-1}$	1311	ML 27   80(2.0)
-0.1302008385 $\cdot 10^{-1}$	2445	ML 50   80(2.0)
-0.1302008268 $\cdot 10^{-1}$	770	LRM 60(2.0)   21, 14; 14, 10; 7, 7
-0.1302008246 $\cdot 10^{-1}$	880	LRM 60(2.0)   24, 16; 16, 12; 8, 8
-0.1302008247 $\cdot 10^{-1}$	1100	LRM 60(2.0)   30, 20; 20, 16; 10, 10
-0.1302008251 $\cdot 10^{-1}$	2050	LRM 60(2.0)   50, 25; 50, 25; 50, 25
-0.1302008375 $\cdot 10^{-1}$	868	LRM 80(2.0)   21, 14; 14, 10; 7, 7
-0.1302008422 $\cdot 10^{-1}$	992	LRM 80(2.0)   24, 16; 16, 12; 8, 8
-0.1302008379 $\cdot 10^{-1}$	1240	LRM 80(2.0)   30, 20; 20, 16; 10, 10
-0.1302008390 $\cdot 10^{-1}$	2350	LRM 80(2.0)   50, 25; 50, 25; 50, 25
-0.1302008278 $\cdot 10^{-1}$	700	LAM 60(2.0)   21, 14; 14, 10; 7, 7
-0.1302008255 $\cdot 10^{-1}$	800	LAM 60(2.0)   24, 16; 16, 12; 8, 8
-0.1302008256 $\cdot 10^{-1}$	1000	LAM 60(2.0)   30, 20; 20, 16; 10, 10
-0.1302008261 $\cdot 10^{-1}$	1800	LAM 60(2.0)   50, 25; 50, 25; 50, 25
-0.1302008387 $\cdot 10^{-1}$	798	LAM 80(2.0)   21, 14; 14, 10; 7, 7
-0.1302008434 $\cdot 10^{-1}$	912	LAM 80(2.0)   24, 16; 16, 12; 8, 8
-0.1302008392 $\cdot 10^{-1}$	1140	LAM 80(2.0)   30, 20; 20, 16; 10, 10
-0.1302008402 $\cdot 10^{-1}$	2100	LAM 80(2.0)   50, 25; 50, 25; 50, 25

**Tabelle 7.2.III** Vergleich von Quadraturverfahren für Kernanziehungsintegrale

Verglichen werden Quadraturverfahren für die Darstellung (7.1-34). Folgendes gilt immer:  
 Geometrie:  $R_1 = 1.0$  a. u.,  $\vartheta_1 = 45.00^\circ$ ,  $\varphi_1 = 0.0^\circ$ ,  $R_2 = 2.0$  a. u.,  $\vartheta_2 = 90.00^\circ$ ,  $\varphi_2 = 0.0^\circ$   
 Abbruchtoleranzen: CLL, ML:  $\varepsilon = 10^{-8}$ ; LAM:  $\varepsilon_{\text{abs}} = 10^{-8}$ ; LRM:  $\varepsilon_1 = 10^{-4}$ ,  $\varepsilon_2 = 10^{-6}$ ,  
 $\varepsilon_3 = 10^{-8}$

$\hat{D}_{5,0,0}^{1,0,0}(8.0, 1.0, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$	$N_{\text{eval}}$	QUADRATURMETHODE
0.1436682583	1027	CLL 15, 10, 5   90(1.0)
0.1436678447	1342	CLL 20, 15, 5   90(1.0)
0.1436678442	1658	CLL 25, 20, 5   90(1.0)
0.1436678442	2804	CLL 25, 25, 25   90(1.0)
0.1436682583	1085	CLL 15, 10, 5   100(1.0)
0.1436678447	1423	CLL 20, 15, 5   100(1.0)
0.1436678442	1756	CLL 25, 20, 5   100(1.0)
0.1436678442	2979	CLL 25, 25, 25   100(1.0)
0.1436678454	704	ML 21   90(1.0)
0.1436678443	806	ML 24   90(1.0)
0.1436678443	909	ML 27   90(1.0)
0.1436678442	1719	ML 50   90(1.0)
0.1436678454	741	ML 21   100(1.0)
0.1436678443	851	ML 24   100(1.0)
0.1436678442	962	ML 27   100(1.0)
0.1436678442	1809	ML 50   100(1.0)
0.1436678450	644	LRM 90(1.0)   21, 14; 14, 10; 7, 7
0.1436678443	744	LRM 90(1.0)   24, 16; 16, 12; 8, 8
0.1436678442	830	LRM 90(1.0)   27, 18; 18, 13; 9, 9
0.1436678441	1650	LRM 90(1.0)   50, 25; 50, 25; 50, 25
0.1436678451	673	LRM 100(1.0)   21, 14; 14, 10; 7, 7
0.1436678443	776	LRM 100(1.0)   24, 16; 16, 12; 8, 8
0.1436678441	867	LRM 100(1.0)   27, 18; 18, 13; 9, 9
0.1436678441	1750	LRM 100(1.0)   50, 25; 50, 25; 50, 25
0.1436678434	602	LAM 90(1.0)   21, 14; 14, 10; 7, 7
0.1436678427	696	LAM 90(1.0)   24, 16; 16, 12; 8, 8
0.1436678425	776	LAM 90(1.0)   27, 18; 18, 13; 9, 9
0.1436678425	1500	LAM 90(1.0)   50, 25; 50, 25; 50, 25
0.1436678446	617	LAM 100(1.0)   21, 14; 14, 10; 7, 7
0.1436678438	712	LAM 100(1.0)   24, 16; 16, 12; 8, 8
0.1436678437	795	LAM 100(1.0)   27, 18; 18, 13; 9, 9
0.1436678436	1550	LAM 100(1.0)   50, 25; 50, 25; 50, 25

**Tabelle 7.2.IV** Vergleich von Quadraturverfahren für Kernanziehungsintegrale

Verglichen werden Quadraturverfahren für die Darstellung (7.1-34). Folgendes gilt immer:  
 Geometrie:  $R_1 = 5.0$  a. u.,  $\vartheta_1 = 60.00^\circ$ ,  $\varphi_1 = 0.0^\circ$ ,  $R_2 = 5.0$  a. u.,  $\vartheta_2 = 90.00^\circ$ ,  $\varphi_2 = 0.0^\circ$   
 Abbruchtoleranzen: CLL, ML:  $\varepsilon = 10^{-8}$ ; LAM:  $\varepsilon_{\text{abs}} = 10^{-8}$ ; LRM:  $\varepsilon_1 = 10^{-4}$ ,  $\varepsilon_2 = 10^{-6}$ ,  
 $\varepsilon_3 = 10^{-8}$

$\hat{D}_{2,2,-2}^{3,3,-3}(1.5, 9.0, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$	$N_{\text{eval}}$	QUADRATURMETHODE
0.1722280221·10 <sup>-4</sup>	1885	CLL 5, 10, 15   90(5.0)
0.1722371983·10 <sup>-4</sup>	2480	CLL 5, 15, 20   90(5.0)
0.1722371104·10 <sup>-4</sup>	3066	CLL 5, 20, 25   90(5.0)
0.1722371101·10 <sup>-4</sup>	5856	CLL 30, 30, 30   90(5.0)
0.1722279955·10 <sup>-4</sup>	2008	CLL 5, 10, 15   100(5.0)
0.1722371706·10 <sup>-4</sup>	2634	CLL 5, 15, 20   100(5.0)
0.1722370832·10 <sup>-4</sup>	3261	CLL 5, 20, 25   100(5.0)
0.1722370830·10 <sup>-4</sup>	6252	CLL 30, 30, 30   100(5.0)
0.1722371100·10 <sup>-4</sup>	1378	ML 21   90(5.0)
0.1722371104·10 <sup>-4</sup>	1578	ML 24   90(5.0)
0.1722371101·10 <sup>-4</sup>	1780	ML 27   90(5.0)
0.1722371102·10 <sup>-4</sup>	3307	ML 50   90(5.0)
0.1722370829·10 <sup>-4</sup>	1474	ML 21   100(5.0)
0.1722370835·10 <sup>-4</sup>	1688	ML 24   100(5.0)
0.1722370833·10 <sup>-4</sup>	1904	ML 27   100(5.0)
0.1722370828·10 <sup>-4</sup>	3545	ML 50   100(5.0)
0.1722371090·10 <sup>-4</sup>	1512	LRM 90(5.0)   21, 14; 14, 10; 7, 7
0.1722371091·10 <sup>-4</sup>	1728	LRM 90(5.0)   24, 16; 16, 12; 8, 8
0.1722371092·10 <sup>-4</sup>	2160	LRM 90(5.0)   30, 20; 20, 16; 10, 10
0.1722371092·10 <sup>-4</sup>	4050	LRM 90(5.0)   50, 25; 50, 25; 50, 25
0.1722370873·10 <sup>-4</sup>	1603	LRM 100(5.0)   21, 14; 14, 10; 7, 7
0.1722370875·10 <sup>-4</sup>	1832	LRM 100(5.0)   24, 16; 16, 12; 8, 8
0.1722370876·10 <sup>-4</sup>	2290	LRM 100(5.0)   30, 20; 20, 16; 10, 10
0.1722370876·10 <sup>-4</sup>	4300	LRM 100(5.0)   50, 25; 50, 25; 50, 25
0.1722338995·10 <sup>-4</sup>	1190	LAM 90(5.0)   21, 14; 14, 10; 7, 7
0.1722338830·10 <sup>-4</sup>	1360	LAM 90(5.0)   24, 16; 16, 12; 8, 8
0.1722338793·10 <sup>-4</sup>	1700	LAM 90(5.0)   30, 20; 20, 16; 10, 10
0.1722338796·10 <sup>-4</sup>	2900	LAM 90(5.0)   50, 25; 50, 25; 50, 25
0.1722237200·10 <sup>-4</sup>	1253	LAM 100(5.0)   21, 14; 14, 10; 7, 7
0.1722237014·10 <sup>-4</sup>	1432	LAM 100(5.0)   24, 16; 16, 12; 8, 8
0.1722236953·10 <sup>-4</sup>	1790	LAM 100(5.0)   30, 20; 20, 16; 10, 10
0.1722236958·10 <sup>-4</sup>	3050	LAM 100(5.0)   50, 25; 50, 25; 50, 25

**Tabelle 7.2.V** Vergleich von Quadraturverfahren für Kernanziehungsintegrale

Verglichen werden Quadraturverfahren für die Darstellung (7.1-34). Folgendes gilt immer:  
 Geometrie:  $R_1 = 9.0$  a. u.,  $\vartheta_1 = 45.00^\circ$ ,  $\varphi_1 = 0.0^\circ$ ,  $R_2 = 2.0$  a. u.,  $\vartheta_2 = 90.00^\circ$ ,  $\varphi_2 = 0.0^\circ$   
 Abbruchtoleranzen: CLL, ML:  $\varepsilon = 10^{-8}$ ; LAM:  $\varepsilon_{\text{abs}} = 10^{-8}$ ; LRM:  $\varepsilon_1 = 10^{-4}$ ,  $\varepsilon_2 = 10^{-6}$ ,  
 $\varepsilon_3 = 10^{-8}$

$\hat{D}_{5,0,0}^{1,0,0}(1.0, 8.0, R_1, R_2)$	$N_{\text{eval}}$	QUADRATURMETHODE
0.5306456045 $\cdot 10^{-2}$	2383	CLL 5, 15, 10   90(9.0)
0.5284583689 $\cdot 10^{-2}$	3153	CLL 5, 20, 15   90(9.0)
0.5283890816 $\cdot 10^{-2}$	4380	CLL 10, 25, 20   90(9.0)
0.5283073783 $\cdot 10^{-2}$	7352	CLL 30, 30, 30   90(9.0)
0.5297556420 $\cdot 10^{-2}$	2150	CLL 5, 10, 10   100(9.0)
0.5271057636 $\cdot 10^{-2}$	3381	CLL 5, 20, 15   100(9.0)
0.5271388770 $\cdot 10^{-2}$	4706	CLL 10, 25, 20   100(9.0)
0.5272069719 $\cdot 10^{-2}$	7954	CLL 30, 30, 30   100(9.0)
0.5282981773 $\cdot 10^{-2}$	1781	ML 21   90(9.0)
0.5282981777 $\cdot 10^{-2}$	2035	ML 24   90(9.0)
0.5282981781 $\cdot 10^{-2}$	2292	ML 27   90(9.0)
0.5282981780 $\cdot 10^{-2}$	4248	ML 50   90(9.0)
0.5272062719 $\cdot 10^{-2}$	1941	ML 21   100(9.0)
0.5272062721 $\cdot 10^{-2}$	2217	ML 24   100(9.0)
0.5272062721 $\cdot 10^{-2}$	2495	ML 27   100(9.0)
0.5272062721 $\cdot 10^{-2}$	4637	ML 50   100(9.0)
0.5282981775 $\cdot 10^{-2}$	1806	LRM 90(9.0)   21, 14; 14, 10; 7, 7
0.5282981780 $\cdot 10^{-2}$	2064	LRM 90(9.0)   24, 16; 16, 12; 8, 8
0.5282981781 $\cdot 10^{-2}$	2580	LRM 90(9.0)   30, 20; 20, 16; 10, 10
0.5282981781 $\cdot 10^{-2}$	4500	LRM 90(9.0)   50, 25; 50, 25; 50, 25
0.5272062718 $\cdot 10^{-2}$	1834	LRM 100(9.0)   21, 14; 14, 10; 7, 7
0.5272062722 $\cdot 10^{-2}$	2096	LRM 100(9.0)   24, 16; 16, 12; 8, 8
0.5272062723 $\cdot 10^{-2}$	2620	LRM 100(9.0)   30, 20; 20, 16; 10, 10
0.5272062723 $\cdot 10^{-2}$	5000	LRM 100(9.0)   50, 25; 50, 25; 50, 25
0.5282981775 $\cdot 10^{-2}$	1806	LAM 90(9.0)   21, 14; 14, 10; 7, 7
0.5282981780 $\cdot 10^{-2}$	2064	LAM 90(9.0)   24, 16; 16, 12; 8, 8
0.5282981781 $\cdot 10^{-2}$	2580	LAM 90(9.0)   30, 20; 20, 16; 10, 10
0.5282981781 $\cdot 10^{-2}$	4500	LAM 90(9.0)   50, 25; 50, 25; 50, 25
0.5272062718 $\cdot 10^{-2}$	1834	LAM 100(9.0)   21, 14; 14, 10; 7, 7
0.5272062722 $\cdot 10^{-2}$	2096	LAM 100(9.0)   24, 16; 16, 12; 8, 8
0.5272062723 $\cdot 10^{-2}$	2620	LAM 100(9.0)   30, 20; 20, 16; 10, 10
0.5272062723 $\cdot 10^{-2}$	5000	LAM 100(9.0)   50, 25; 50, 25; 50, 25

der LAM-Methode auch absolute Genauigkeiten, so ergeben sich bei diesem ebenfalls relativ großen Integral Einsparungen von etwa 10 % gegenüber der LRM-Methode.

In Tabelle 7.2.III wird ein skalares Kernanziehungsintegral mit nichtlinearer Geometrie der drei Zentren behandelt. In dieser Tabelle darf man aufgrund der angegebenen Werte der Abbruchtoleranzen bei allen Methoden außer der LAM-Methode keine höhere Genauigkeit erwarten als etwa  $0.14 \times 10^{-8}$ . Eine Gauß-Laguerre-Regel mit  $N_p = 90$  Knoten und  $\rho = 1.0$  ergibt völlig ausreichende Konvergenz im  $p$ -Bereich. Aufgrund der angegebenen Daten ist klar, daß die LRM-Methode hier der ML-Methode leicht überlegen ist. Für Einträge vergleichbarer Genauigkeit braucht man mit der LRM-Methode ca. 10 % weniger Auswertungen  $N_{eval}$  des Integranden als die ML-Methode. Beide Methoden konvergieren im betrachteten Beispiel etwa doppelt so schnell wie die CLL-Methode. Dies ist auf die stark unterschiedlichen Exponentialparameter zurückzuführen. Mit der LAM-Methode kann man hier ebenfalls etwa 10 % Auswertungen gegenüber der LRM-Methode einsparen, ohne Einbußen an erzielter absoluter Genauigkeit hinnehmen zu müssen.

In Tabelle 7.2.IV wird ein weiteres nichtskalares Kernanziehungsintegral mit nichtlinearer Geometrie der drei Zentren behandelt. In dieser Tabelle darf man aufgrund der angegebenen Werte der Abbruchtoleranzen bei allen Methoden außer der LAM-Methode keine höhere absolute Genauigkeit erwarten als etwa  $0.17 \times 10^{-12}$ . Eine Gauß-Laguerre-Regel mit  $N_p = 90$  Knoten und  $\rho = 5.0$  liefert etwa sieben Stellen im  $p$ -Bereich. Dieser Wert von  $\rho$  entspricht genau Gl. (7.2-1). In diesem Falle sind offensichtlich die für  $R_1 = 5.0$  a.u. relativ starken Oszillationen der sphärischen Bessel-Funktionen ausreichend durch den schnellen, exponentiellen Abfall der Überlappungsintegrale für  $R_2 = 5.0$  a.u. gedämpft. Die Konvergenz im  $t$ -Bereich ist hier nicht so gut wie in Tabelle 7.2.III. Im betrachteten Fall braucht man mit der LRM-Methode etwa 10 % mehr Auswertungen als mit der ML-Methode. Wiederum sind diese beiden Methoden um einen Faktor der Größenordnung Zwei besser als die CLL-Methode. Hier kann man bei Beschränkung auf eine absolute Genauigkeit von  $\epsilon_{abs} = 10^{-8}$  mit der LAM-Methode etwa 25 % der Auswertungen der LRM-Methode einsparen, wenn man die LAM-Methode verwendet. Dieser Prozentsatz ist höher als in den vorangegangenen Tabellen, da hier der Wert des Integrals bei  $10^{-5}$  liegt. Um die absolute Genauigkeit  $10^{-8}$  zu erreichen, genügen demnach die ersten drei oder vier Stellen. Um diese auszurechnen, braucht man deutlich weniger Auswertungen. Aufgrund der angegebenen Daten ist klar, daß die LRM-Methode hier der ML-Methode leicht überlegen ist. Für Einträge vergleichbarer Genauigkeit braucht man mit der LRM-Methode ca. 10 % weniger Auswertungen  $N_{eval}$  des Integranden als die ML-Methode. Beide Methoden konvergieren im betrachteten Beispiel etwa doppelt so schnell wie die CLL-Methode. Dies ist auf die stark unterschiedlichen Exponentialparameter zurückzuführen. Mit der LAM-Methode kann man hier ebenfalls etwa 10 % Auswertungen gegenüber der LRM-Methode einsparen, ohne Einbußen an erzielter

absoluter Genauigkeit hinnehmen zu müssen.

In Tabelle 7.2.V schließlich wird ein Beispiel angeführt, in dem selbst Laguerre-Regeln mit 90 oder 100 Knoten im  $p$ -Bereich nur zwei Stellen bzw. eine absolute Genauigkeit von etwa  $10^{-5}$  liefern. Diese schlechte Konvergenz ist nicht begründet durch eine falsche Wahl von  $\rho = 9.0$ . Bei Verwendung anderer Werte von  $\rho$  ergibt sich nämlich ähnlich schlechte Konvergenz. Die Schwierigkeiten im  $p$ -Bereich sind zurückzuführen auf die starken Oszillationen, die der Integrand des  $p$ -Integrals aufgrund des großen Abstands  $R_1 = 9.0$  a.u. und der sphärischen Bessel-Funktionen zeigt. Im  $t$ -Bereich hat man zumindest bei den auf Möbius-Transformationen beruhenden Methoden ähnlich gute Konvergenz wie in den früher betrachteten Fällen, wie man durch Betrachtung der Daten aus jeweils einer Vierergruppe mit gleichem Wert von  $N_p$  sieht.

Die in den Tabellen 7.2.I bis 7.2.IV vorgeführten Beispiele scheinen nach bisherigen Erfahrungen typisch zu sein für den Fall sich stark unterscheidender Exponentialparameter aus dem Bereich zwischen 1 und 10. Demnach sollten für stark unterschiedliche Ladungsverteilungen, die solchen Paaren von Exponentialparametern entsprechen, die auf Möbius-Transformationen beruhenden Methoden etwa zweimal schneller als die CLL-Methode konvergieren. Die ML- und die LRM-Methode sind vergleichbar gut. Welche der beiden Methoden besser ist, hängt vom betrachteten Integral ab. Die LRM-Methode kann sehr leicht modifiziert werden, indem man das Abbruchkriterium auch auf absolute Genauigkeit basiert. Man erhält so die LAM-Methode. Solch eine sich auch auf absolute Genauigkeiten stützende Methode kann man gefahrlos anwenden auf Integrale mit normierten Basisfunktionen. Deutliche Einsparungen resultieren, wenn die Kernanziehungsintegrale klein sind.

Bezüglich der Berechnungszeiten der Kernanziehungsintegrale seien hier einige typische Werte<sup>6</sup> angegeben. Im skalaren Fall benötigen die vorhandenen Programme ca. 50 Mikroskunden für jede Auswertung des Integranden. Für nichtskalare Kernanziehungsintegrale sind die Zeiten aufgrund der komplexen Arithmetik und der mehrfachen, endlichen Summen höher. Im Falle eines Integrals mit verschiedenen Exponentialparametern und  $n_1 = 2$ ,  $\ell_1 = 2$ ,  $m_1 = -2$ ,  $n_2 = 3$ ,  $\ell_2 = 3$  und  $m_2 = -3$  beispielsweise<sup>7</sup> beträgt die Zeit pro Auswertung des Integranden etwa eine Millisekunde.

Es soll noch einmal betont werden, daß für die Berechnung aller Möbius-Regeln auch bei verschiedenen Integralen stets der gleiche Satz von Gauß-Regeln zugrundegelegt werden kann. Die Anpassung an Besonderheiten des Integranden erfolgt dann programmintern. Im

<sup>6</sup> Diese Zeiten gelten nur für den verwendeten COMPAREX 8/85-Computer des Rechenzentrums der Universität Regensburg unter VM/SP Release 5.

<sup>7</sup> Bei diesen Werten der Drehimpulsquantenzahlen müssen zwölf Überlappungsintegrale mit gleichen Exponentialparametern für jede Auswertung des Integranden berechnet werden.

---

Gegensatz dazu muß bei der CLL-Methode derzeit für jedes Integral zunächst von Hand ein passender Satz von Knotenzahlen für die drei Intervalle der zusammengesetzten Gauß-Quadratur gewählt werden, zu dem die richtigen Gauß-Regeln dann jeweils neu zu berechnen sind.



## 8. Zwei-Elektronen-Integrale mit $B$ -Funktionen

### 8.1. Analytische Darstellungen

In diesem Abschnitt werden analytische Darstellungen für Zwei-Elektronen-Integrale mit  $B$ -Funktionen dargestellt. Wir werden zunächst Darstellungen angeben für das Coulomb-Integral (2.6-9). Die meisten dieser Darstellungen sind bekannt. Sie sind im Rahmen dieser Arbeit unter anderem deshalb wichtig, weil das dreizentrigte Kernanziehungsintegral als Integral über Coulomb-Integrale geschrieben werden kann, wie wir im Abschnitt 7.1 gesehen haben. Im Anschluß daran werden wir das allgemeine Zwei-Elektronen-Integral (2.6-10) mit  $B$ -Funktionen behandeln. Wir werden sehen, daß sowohl mit der Fourier-Transformationsmethode als auch der Bessel-Transformationsmethode eine Reihe von Darstellungen hergeleitet werden können. Dabei wird es sich um Integraldarstellungen handeln.

#### 8.1.1. Coulomb-Integrale

In diesem Abschnitt werden wir Darstellungen für das Coulomb-Integral

$$C_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = \int \int \left[ B_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{x}) \right]^* \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{y} - \mathbf{R}|} B_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{y}) d^3 x d^3 y \quad (8.1-1)$$

mit  $B$ -Funktionen angeben. Zuerst wird der Fall gleicher Exponentialparameter behandelt, dann werden einige Integraldarstellungen für den Fall verschiedener Exponentialparameter hergeleitet. Zuvor sei noch die Symmetrierelation

$$[C_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R})]^* = C_{n_2 \ell_2 m_2}^{n_1 \ell_1 m_1}(\beta, \alpha, -\mathbf{R}) \quad (8.1-2)$$

angegeben, die direkt aus der Definition folgt.

Geht man von Gl. (4.4-28) aus, so erhält man leicht die Fourier-Darstellung (Grotendorst 1985, S. 119, Gl. (5.4-2); vgl. auch Weniger *et al.* 1986b, S. 3692, Gl. (3.15))

$$C_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = 8\alpha^{2n_1 + \ell_1 - 1} \beta^{2n_2 + \ell_2 - 1} \int d^3 p \frac{e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}} [\mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1}(-i\mathbf{p})]^* \mathcal{Y}_{\ell_2}^{m_2}(-i\mathbf{p})}{p^2 [\alpha^2 + p^2]^{n_1 + \ell_1 + 1} [\beta^2 + p^2]^{n_2 + \ell_2 + 1}} \quad (8.1-3)$$

mit dem Spezialfall (Grotendorst 1985, S. 119, Gl. (5.4-3))

$$C_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \alpha, \mathbf{R}) = 8\alpha^{2n_1 + \ell_1 + 2n_2 + \ell_2 - 2} \int d^3 p \frac{e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}} [\mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1}(-i\mathbf{p})]^* \mathcal{Y}_{\ell_2}^{m_2}(-i\mathbf{p})}{p^2 [\alpha^2 + p^2]^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 2}}. \quad (8.1-4)$$

Wir betrachten zunächst diesen Spezialfall gleicher Exponentialparameter.

Für diesen Fall sind die folgenden Darstellungen bekannt, die man alle mit der Fourier-Transformationsmethode aus Gl. (8.1-4) herleiten kann (Weniger *et al.* 1986b, S. 3699, Gln. (7.2), (7.3), S. 3700, Gln. (7.4), (7.5), (7.6)):

$$\begin{aligned}
 C_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \alpha, \mathbf{R}) &= (-1)^{\ell_2} \frac{(4\pi)^2}{\alpha^5} \langle \ell_2, m_2 | \ell_1, m_1 | \ell_1 + \ell_2, m_2 - m_1 \rangle [(2\ell_1 + 2\ell_2 - 1)!!] \mathcal{Z}_{\ell_1 + \ell_2}^{m_2 - m_1}(\alpha \mathbf{R}) \\
 &\quad - \frac{4\pi}{\alpha^2} \sum_{j=0}^{n_1 + n_2 + \ell_1 + \ell_2 + 1} S_{-\ell_1 - 1, \ell_1, m_1}^{j - \ell_2, \ell_2, m_2}(\alpha, \alpha, \mathbf{R}) \quad (8.1-5)
 \end{aligned}$$

$$= \frac{4\pi}{\alpha^2} \sum_{j=0}^{\infty} S_{n_1 + j, \ell_1, m_1}^{n_2 + 1, \ell_2, m_2}(\alpha, \alpha, \mathbf{R}) \quad (8.1-6)$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{4\pi}{\alpha^2} 2^{n_1 + n_2 + (\ell_1 + \ell_2)/2} \sum_{j=0}^{\infty} {}_2F_1(-j, n_1 + n_2 + \ell_1 + \ell_2 + 2; n_1 + n_2 + \ell_1 + \ell_2 + 3; 2) \\
 &\quad \times \frac{(n_1 + n_2 + \ell_1 + \ell_2 + 3)_j}{j!} S_{n_1 + j, \ell_1, m_1}^{n_2 + 1, \ell_2, m_2}(2^{-1/2} \alpha, 2^{-1/2} \alpha, \mathbf{R}) \quad (8.1-7)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= (-1)^{\ell_2} \frac{4\pi}{\alpha^3} \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} {}^{(2)} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m_2 - m_1 \rangle \\
 &\quad \times \sum_{j=0}^{\Delta \ell} (-1)^j \binom{\Delta \ell}{j} A_{1+n_1+n_2+\ell_1+\ell_2-\ell-j, \ell}^{m_2-m_1}(\alpha, \mathbf{R}) \quad (8.1-8)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= (-1)^{\ell_2} \frac{(4\pi)^2}{\alpha^5} \left[ (2\ell_1 + 2\ell_2 - 1)!! \langle \ell_2, m_2 | \ell_1, m_1 | \ell_1 + \ell_2, m_2 - m_1 \rangle \mathcal{Z}_{\ell_1 + \ell_2}^{m_2 - m_1}(\alpha \mathbf{R}) \right. \\
 &\quad \left. - \sum_{j=0}^{n_1 + n_2 + \ell_1 + \ell_2 + 1} \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} {}^{(2)} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m_2 - m_1 \rangle \frac{(1 - \Delta \ell)_j}{j!} B_{1+n_1+n_2+\ell_1+\ell_2-\ell-j, \ell}^{m_2-m_1}(\alpha, \mathbf{R}) \right]. \quad (8.1-9)
 \end{aligned}$$

Aus der zweiten dieser Darstellungen folgt durch Differenzbildung sofort die Rekursion (Gro-tendorst *et al.* 1986, S. 3724, Gl. (7.23))

$$C_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \alpha, \mathbf{R}) = C_{n_1 + 1, \ell_1, m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \alpha, \mathbf{R}) + \frac{4\pi}{\alpha^2} S_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 + 1, \ell_2, m_2}(\alpha, \alpha, \mathbf{R}). \quad (8.1-10)$$

Wir kommen jetzt zu neuen Darstellungen für das Coulomb-Integral mit gleichen Exponentialparametern, die auf der Grundlage der Fourier-Darstellung (8.1-4) hergeleitet werden.

Verwendet man die verallgemeinerte Feynman-Identität (6.1-7) in Verbindung mit Gl. (8.1-4), so erhält man

$$C_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \alpha, \mathbf{R}) = 8\alpha^{2n_1 + \ell_1 + 2n_2 + \ell_2 - 2}(n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 2) \\ \times \int_0^1 dt t^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 1} \int d^3 p \frac{e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}} [\mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1}(-i\mathbf{p})]^* \mathcal{Y}_{\ell_2}^{m_2}(-i\mathbf{p})}{[\alpha^2 t + p^2]^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 3}}. \quad (8.1-11)$$

Wenn man dies mit Gl. (6.1-6) vergleicht, kann man die Integration über  $\mathbf{p}$  sofort ausführen. Man erhält

$$C_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \alpha, \mathbf{R}) = \frac{4\pi}{\alpha^2}(n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 2) \int_0^1 dt t^{(\ell_1 + \ell_2)/2 + 1} S_{1+n_1, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}(\alpha t^{1/2}, \alpha t^{1/2}, \mathbf{R}) \\ = \frac{8\pi}{\alpha^2}(n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 2) \int_0^1 du u^{\ell_1 + \ell_2 + 3} S_{1+n_1, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}(\alpha u, \alpha u, \mathbf{R}). \quad (8.1-12)$$

Hier wurde die Substitution  $t = u^2$  vorgenommen. Setzt man hier das Faltungstheorem (6.2-12) oder die Darstellung (6.2-17) der Überlappungsintegrale mit gleichen Exponentialparametern als endliche Summe von  $B$ -Funktionen ein, so wird man auf bestimmte Integrale geführt, die man mit Hilfe von Gl. (G.1-2) ausführen kann:

$$\int_0^1 u^k \widehat{k}_{n+1/2}(u\alpha R) du = [\alpha R]^{-(k+1)} \sigma_{n+1/2}(0, k+1, \alpha R). \quad (8.1-13)$$

Die auftretenden unvollständigen Sigma-Funktionen kann man mit Gl. (G.3-11b) beispielsweise auch als endliche Summe von unvollständigen Gamma-Funktionen schreiben. Verwendet man Gl. (8.1-12) in Verbindung mit Gl. (6.2-12), so folgt auf diese Weise

$$C_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \alpha, \mathbf{R}) = \frac{32\pi^2}{\alpha^5} (-1)^{\ell_2} (n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 2) \\ \times \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{2} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m_2 - m_1 \rangle \mathcal{Y}_{\ell}^{m_2 - m_1}(\alpha \mathbf{R}) (\alpha R)^{-(\ell_1 + \ell_2 + \ell + 1)} \\ \times \sum_{j=0}^{\Delta \ell} (-1)^j \binom{\Delta \ell}{j} \frac{\sigma_{3/2+n_1+n_2+\ell_1+\ell_2-\ell-j}(0, \ell_1 + \ell_2 + \ell + 1, \alpha R)}{2^{2+n_1+n_2+\ell_1+\ell_2-j} (2+n_1+n_2+\ell_1+\ell_2-j)!}. \quad (8.1-14)$$

Diese endliche Darstellung enthält keine sich für  $\alpha R \rightarrow 0$  weghebenden Singularitäten und sollte demnach auch für diesen Grenzfall brauchbar sein. Für höhere Werte von  $\Delta \ell$  kann es in der

Summe über  $j$  aufgrund der alternierenden Vorzeichen zu Stellenverlusten bei der numerischen Auswertung kommen.

Verwendet man dagegen die endliche Darstellung (6.2-17) in Verbindung mit Gl. (8.1-12), so folgt

$$\begin{aligned}
 C_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \alpha, \mathbf{R}) &= \frac{(4\pi)^3 (-1)^{\ell_2}}{2^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2} (n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 1)! \alpha^5} \\
 &\times \sum_{\ell' = 0}^{\min(\ell_1, \ell_2)} (-2)^{\ell'} (1/2)^{\ell' + 1} [\alpha R]^{-(2\ell_1 + 2\ell_2 - 2\ell' + 1)} \sigma_{n_1 + n_2 + \ell' + 3/2}(0, 2\ell_1 + 2\ell_2 - 2\ell' + 1, \alpha R) \\
 &\times \sum_{m'} G(\ell_1 m_1 | \ell' m') \left[ \mathcal{Y}_{\ell_1 - \ell'}^{m_1 - m'}(\alpha \mathbf{R}) \right]^* G(\ell_2 m_2 | \ell' m') \mathcal{Y}_{\ell_2 - \ell'}^{m_2 - m'}(\alpha \mathbf{R}).
 \end{aligned} \tag{8.1-15}$$

Diese endliche Darstellung dürfte für große Werte von  $\min(\ell_1, \ell_2)$  aufgrund des alternierenden Vorzeichens in der Summe über  $\ell'$  zu Stellenverlusten neigen. Ansonsten ist diese Darstellung auch für kleine Werte von  $\alpha R$  problemlos anwendbar. Für  $R = 0$  ergibt sich sofort

$$C_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \alpha, \mathbf{0}) = \delta_{\ell_1, \ell_2} \delta_{m_1, m_2} \frac{4\pi (1/2)^{n_1 + n_2 + \ell_1 + 1} (1/2)^{\ell_1}}{\alpha^5 (n_1 + n_2 + 2\ell_1 + 1)!}. \tag{8.1-16}$$

Analog zum Multiplikationstheorem (6.2-19) kann man aus der Fourier-Darstellung (8.1-4) unter Verwendung der Taylor-Entwicklung (6.2-20) des Nenners ein Multiplikationstheorem für die Coulomb-Integrale mit gleichen Exponentialparametern herleiten:

$$\begin{aligned}
 C_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \alpha, \mathbf{R}) &= (\alpha/\beta)^{2n_1 + \ell_1 + 2n_2 + \ell_2 - 2} \\
 &\times \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 2)_j}{j!} \left[ \frac{\beta^2 - \alpha^2}{\beta^2} \right]^j C_{n_1 + j, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}(\beta, \beta, \mathbf{R}).
 \end{aligned} \tag{8.1-17}$$

Dieses Multiplikationstheorem gilt für  $|1 - \alpha^2/\beta^2| < 1$ . Für reelle, positive Werte von  $\alpha$  und  $\beta$  ist das erfüllt, falls  $0 < \alpha < 2^{1/2}\beta$  gilt.

Wir kommen jetzt zur Behandlung des Coulomb-Integrale mit verschiedenen Exponentialparametern im Rahmen der Fourier-Transformationsmethode. Für diesen Integraltyp sind eine große Zahl von Darstellungen bekannt. Dazu gehören Darstellungen durch unendliche Reihen über Überlappungsintegrale (Weniger *et al.* 1986b, S. 3701, Gln. (7.12), (7.13), (7.18), (7.19), (7.20)) und über Coulomb-Integrale mit gleichen Exponentialparametern (Weniger *et al.* 1986b, S. 3701, Gln. (7.14), (7.15), (7.16), (7.17)). Ferner sind einige endliche, analytische Darstellungen (Weniger *et al.* 1986b, S. 3700, Gln. (7.7), (7.8), (7.9), S. 3702, Gln. (7.21), (7.22), S. 3703, Gl. (7.24)) bekannt, die aber für  $R \rightarrow 0$  oder  $\beta \rightarrow \alpha$  sich weghebende Singularitäten

besitzen und demnach numerisch instabil werden. Die eine dieser Darstellungen (Weniger *et al.* 1986b, S. 3703, Gl. (7.24)) enthält ebenfalls Jacobi-Polynome. Die numerischen Eigenschaften dieser Darstellungen sind ebenfalls gut untersucht (Grotendorst *et al.* 1986).

Man kann diesen Kenntnisstand in starker Analogie sehen zum Wissen über Überlappungsintegrale. Auch dort gibt es eine Vielzahl bekannter Darstellungen über unendliche Reihen und endliche Darstellungen, die unter bestimmten Umständen numerisch instabil werden. Bei den Überlappungsintegralen sind aber im Unterschied zu Coulomb-Integralen auch Integraldarstellungen bekannt. In Kapitel 6 wurde gezeigt, daß diese Integraldarstellungen sehr nützlich sind in Hinblick auf die numerische Berechnung von Überlappungsintegralen. Es stellt sich also die Frage, ob nicht auch für Coulomb-Integrale mit verschiedenen Exponentialparametern einfache Integraldarstellungen existieren. Dies ist in der Tat der Fall.

Ausgangspunkt für die Analyse ist die Darstellung (8.1-3). Verwendet man hier die verallgemeinerte Feynman-Identität (6.1-7), so kann man gleich drei Darstellungen herleiten, je nachdem, welche beiden der drei Bestandteile des Nenners man mit der verallgemeinerten Feynman-Identität zusammenfaßt.

Man verwendet also die drei Beziehungen

$$\begin{aligned} & \frac{1}{p^2[\alpha^2 + p^2]^{n_1+\ell_1+1}[\beta^2 + p^2]^{n_2+\ell_2+1}} \\ &= \frac{(n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 1)!}{(n_1 + \ell_1)!(n_2 + \ell_2)!} \int_0^1 \frac{(1-t)^{n_1+\ell_1} t^{n_2+\ell_2}}{p^2[\alpha^2(1-t) + \beta^2 t + p^2]^{n_1+\ell_1+n_2+\ell_2+2}} dt, \end{aligned} \quad (8.1-18a)$$

$$= (n_1 + \ell_1 + 1) \int_0^1 \frac{t^{n_1+\ell_1}}{[\alpha^2 t + p^2]^{n_1+\ell_1+2}[\beta^2 + p^2]^{n_2+\ell_2+1}} dt, \quad (8.1-18b)$$

$$= (n_2 + \ell_2 + 1) \int_0^1 \frac{t^{n_2+\ell_2}}{[\alpha^2 + p^2]^{n_1+\ell_1+1}[\beta^2 t + p^2]^{n_2+\ell_2+2}} dt. \quad (8.1-18c)$$

Diese Darstellungen kann man nun in Gl. (8.1-3) einsetzen. Die Integration über  $\mathbf{p}$  kann man dann ausführen. Durch Vergleich mit den Darstellungen (8.1-4) und (7.1-50) erkennt man, daß das  $\mathbf{p}$ -Integral im ersten Fall ein Coulomb-Integral mit gleichen Exponentialparametern darstellt, in den anderen beiden Fällen jedoch Überlappungsintegrale mit verschiedenen Exponentialparametern.

Man erhält

$$C_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = \alpha^{2n_1 + \ell_1 - 1} \beta^{2n_2 + \ell_2 - 1} \frac{(n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 1)!}{n_1 + \ell_1! n_2 + \ell_2!} \times \int_0^1 (1-t)^{n_1 + \ell_1} t^{n_2 + \ell_2} \frac{C_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\delta(\alpha, \beta, t), \delta(\alpha, \beta, t), \mathbf{R})}{[\delta(\alpha, \beta, t)]^{2n_1 + \ell_1 + 2n_2 + \ell_2 - 2}} dt, \quad (8.1-19a)$$

$$C_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = \frac{8\pi}{\alpha^2} (n_1 + \ell_1 + 1) \int_0^1 u^{\ell_1} S_{1+n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha u, \beta, \mathbf{R}) du, \quad (8.1-19b)$$

$$C_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = \frac{8\pi}{\beta^2} (n_2 + \ell_2 + 1) \int_0^1 u^{\ell_2} S_{n_1 \ell_1 m_1}^{1+n_2 \ell_2 m_2}(\alpha, \beta u, \mathbf{R}) du. \quad (8.1-19c)$$

Hier wurde die Abkürzung

$$\delta(\alpha, \beta, t) = ((1-t)\alpha^2 + t\beta^2)^{1/2} \quad (8.1-20)$$

verwandt und in den letzten beiden Integraldarstellungen außerdem  $t = u^2$  substituiert.

Man beachte die bemerkenswerte Analogie der ersten dieser drei Integraldarstellungen zu der eindimensionalen Integraldarstellung (6.2-23) für das Überlappungsintegral mit verschiedenen Exponentialparameter. Wenn man in Gl. (6.2-23) alle Überlappungsintegrale durch Coulomb-Integrale ersetzt, erhält man die hier angegebene Darstellung (8.1-19a). Es ist zu erwarten, daß die in Abschnitt 6.4 vorgestellten Methoden, die sich für die numerische Auswertung der Integraldarstellung (6.2-23) bewährt haben, ebensogut in Verbindung mit der Integraldarstellung (8.1-19a) anwendbar sind.

Die beiden Darstellungen (8.1-19b) und (8.1-19c) sind eng miteinander verwandt. Man kann sie durch Anwendung der Symmetrierelationen (6.2-3) und (8.1-2) ineinander überführen. Die beiden Darstellungen (8.1-19b) und (8.1-19c) sollte man für stark unterschiedliche Exponentialparameter und nicht zu kleinem Abstand der Zentren in Verbindung mit der Jacobi-Polynom-Darstellung (6.2-24) der Überlappungsintegrale verwenden. Ist der Abstand der Zentren genügend groß und gilt  $\beta \gg \alpha$ , so kann man die Jacobi-Polynom-Darstellung in Gl. (8.1-19b) verwenden, ohne Instabilitäten befürchten zu müssen. Analog sollte man für  $\alpha \gg \beta$  die Darstellung (8.1-19c) verwenden.

### 8.1.2. Allgemeine Zwei-Elektronen-Integrale

Im Rahmen von LCAO-MO-Rechnungen hat das allgemeine, vierzentrige Zwei-Elektronen-Integral die Struktur

$$V_{n_1 \ell_1 m_1, n_3 \ell_3 m_3}^{n_2 \ell_2 m_2, n_4 \ell_4 m_4}(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4) = \iint \frac{\left[ B_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\rho_1, \mathbf{x} - \mathbf{R}_1) \right]^* B_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\rho_2, \mathbf{x} - \mathbf{R}_2) \left[ B_{n_3 \ell_3}^{m_3}(\rho_3, \mathbf{y} - \mathbf{R}_3) \right]^* B_{n_4 \ell_4}^{m_4}(\rho_4, \mathbf{y} - \mathbf{R}_4)}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d^3x d^3y. \quad (8.1-21)$$

Durch komplexe Konjugation erhält man die Symmetrierelation

$$\left[ V_{n_1 \ell_1 m_1, n_3 \ell_3 m_3}^{n_2 \ell_2 m_2, n_4 \ell_4 m_4}(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4) \right]^* = V_{n_2 \ell_2 m_2, n_4 \ell_4 m_4}^{n_1 \ell_1 m_1, n_3 \ell_3 m_3}(\rho_2, \rho_1, \rho_4, \rho_3; \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_4, \mathbf{R}_3). \quad (8.1-22)$$

Durch Vertauschen der Integrationsvariablen in der Definition erhält man ferner

$$V_{n_1 \ell_1 m_1, n_3 \ell_3 m_3}^{n_2 \ell_2 m_2, n_4 \ell_4 m_4}(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4) = V_{n_3 \ell_3 m_3, n_1 \ell_1 m_1}^{n_4 \ell_4 m_4, n_2 \ell_2 m_2}(\rho_3, \rho_4, \rho_1, \rho_2; \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2). \quad (8.1-23)$$

Durch die Koordinatentransformationen  $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} + \mathbf{R}_1$  und  $\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{y} + \mathbf{R}_3$  in der Definition erhält man

$$V_{n_1 \ell_1 m_1, n_3 \ell_3 m_3}^{n_2 \ell_2 m_2, n_4 \ell_4 m_4}(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4) = \iint \frac{\left[ B_{n_1 \ell_1}^{m_1}(\rho_1, \mathbf{x}) \right]^* B_{n_2 \ell_2}^{m_2}(\rho_2, \mathbf{x} - \mathbf{R}_{21}) \left[ B_{n_3 \ell_3}^{m_3}(\rho_3, \mathbf{y}) \right]^* B_{n_4 \ell_4}^{m_4}(\rho_4, \mathbf{y} - \mathbf{R}_{43})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y} - \mathbf{R}_{31}|} d^3x d^3y. \quad (8.1-24)$$

Dies zeigt, daß das allgemeine Zwei-Elektronen-Integral letztlich nur von drei Abstandsvektoren  $\mathbf{R}_{jk} = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k$  der Zentren abhängt. Trotzdem ist die hier gewählte Definition (8.1-21) bequem für die Anwendung und wurde auch schon verschiedentlich in der Literatur so verwandt (Grotendorst 1985, S. 173, Gl. (7.1-1); Grotendorst und Steinborn 1988, S. 3859, Gl. (2.20); vgl. auch Trivedi und Steinborn 1983, S. 677, Gl. (5.1)). Man beachte auch, daß die Definition (8.1-21) von der Struktur her mit den Gleichungen (4.3-11) und (4.4-29) übereinstimmt, so daß die Ergebnisse der Abschnitte 4.3.3 und 4.4.3 verwendet werden können.

Hier soll das allgemeine Zwei-Elektronen-Integral zunächst im Rahmen der Fourier-Transformationsmethode untersucht werden. Im Anschluß daran wird die Bessel-Transformationsmethode dazu herangezogen.

Im Rahmen der Fourier-Transformationsmethode wurde das allgemeine Zwei-Elektronen-Integral mit  $B$ -Funktionen unter Verwendung dreidimensionaler Integraldarstellungen schon mehrfach untersucht (Trivedi und Steinborn 1983; Grotendorst 1985; Grotendorst und Steinborn 1988; Steinborn 1989; Steinborn und Homeier 1990). Ältere Arbeiten für entsprechende Integrale mit Slater-Funktionen beschränkten sich auf 1s-Orbitale (Bonham *et al.* 1964) oder auf

Slater-Funktionen mit  $\ell \leq 2$  (Partridge 1978), andere enthielten nicht explizit ausgewertete Differentialoperatoren (Roberts 1966). Unendliche Reihen zur Berechnung von Zwei-Elektronen-Integralen mit Slater-Funktionen wurden untersucht in Verbindung mit Additionstheoremen (Silverstone 1968a; Silverstone 1968b; Todd *et al.* 1982; Talmán 1984) und in Verbindung mit der Rayleigh-Entwicklung angewandt auf Gl. (4.4-31) (Graovac *et al.* 1973; Graovac *et al.* 1980). Unendliche Reihen für Zwei-Elektronen-Integrale mit Slater-,  $B$ - und Lambda-Funktionen wurden ebenfalls schon angegeben (Steinborn und Filter 1975c; Filter und Steinborn 1980; Steinborn und Filter 1980; Steinborn 1982; Kranz und Steinborn 1982; Trivedi und Steinborn 1982). Hier sollen Integraldarstellungen untersucht werden.

Mit Hilfe der Fourier-Transformationsmethode kann man die Darstellung (Steinborn und Homeier 1990, Gl. (19); vgl. auch Grotendorst 1985, S. 174ff, Gl. (7.1-5a), S. 182, Gl. (7.2-1), S. 196ff, Gl. (7.2.2-1); ebenso Grotendorst und Steinborn 1988, S. 3863, Gl. (3.28), S. 3869, Gl. (5.1), S. 3872, Gl. (5.9))

$$\begin{aligned}
 & V_{n_1 \ell_1 m_1, n_3 \ell_3 m_3}^{n_2 \ell_2 m_2, n_4 \ell_4 m_4}(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4) \\
 &= 8(4\pi)^3 \frac{(n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 + 1)!(n_3 + \ell_3 + n_4 + \ell_4 + 1)!}{(n_1 + \ell_1)!(n_2 + \ell_2)!(n_3 + \ell_3)!(n_4 + \ell_4)!} \prod_{j=1}^4 \rho_j^{2n_j + \ell_j - 1} \\
 &\times \int_0^\infty dp \int_0^1 ds \left\{ \frac{(1-s)^{n_1 + \ell_1} s^{n_2 + \ell_2}}{[\gamma(\rho_1, \rho_2, s, p)]^{2(n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2 - 1)}} \int_0^1 dt \left\{ \frac{(1-t)^{n_3 + \ell_3} t^{n_4 + \ell_4}}{[\gamma(\rho_3, \rho_4, t, p)]^{2(n_3 + \ell_3 + n_4 + \ell_4 - 1)}} \right. \right. \\
 &\times \sum_{\ell'_1 m'_1} G(\ell_1 m_1 | \ell'_1 m'_1) (-ps)^{\lambda'_1} [\gamma(\rho_1, \rho_2, s, p)]^{\ell'_1} \sum_{\ell'_2 m'_2} G(\ell_2 m_2 | \ell'_2 m'_2) [-p(1-s)]^{\lambda'_2} [\gamma(\rho_1, \rho_2, s, p)]^{\ell'_2} \\
 &\times \sum_{\ell'_3 m'_3} G(\ell_3 m_3 | \ell'_3 m'_3) (pt)^{\lambda'_3} [\gamma(\rho_3, \rho_4, t, p)]^{\ell'_3} \sum_{\ell'_4 m'_4} G(\ell_4 m_4 | \ell'_4 m'_4) [p(1-t)]^{\lambda'_4} [\gamma(\rho_3, \rho_4, t, p)]^{\ell'_4} \\
 &\times S_{n_1 + \lambda'_1, \ell'_1, m'_1}^{n_2 + \lambda'_2, \ell'_2, m'_2}(\gamma(\rho_1, \rho_2, s, p), \gamma(\rho_1, \rho_2, s, p), \mathbf{R}_{21}) S_{n_3 + \lambda'_3, \ell'_3, m'_3}^{n_4 + \lambda'_4, \ell'_4, m'_4}(\gamma(\rho_3, \rho_4, t, p), \gamma(\rho_3, \rho_4, t, p), \mathbf{R}_{13}) \\
 &\times \sum_{\lambda'_{12} = \lambda'_{12}^{\min}}^{\lambda'_{12}^{\max}} \sum_{(2)}^{(2)} \langle \lambda'_2 \mu'_2 | \lambda'_1 \mu'_1 | \lambda'_{12} \mu'_2 - \mu'_1 \rangle \sum_{\lambda'_{34} = \lambda'_{34}^{\min}}^{\lambda'_{34}^{\max}} \sum_{(2)}^{(2)} \langle \lambda'_3 \mu'_3 | \lambda'_4 \mu'_4 | \lambda'_{34} \mu'_3 - \mu'_4 \rangle \\
 &\times \left[ \sum_{L=L_{\min}}^{L_{\max}} \sum_{(2)}^{(2)} \langle \lambda'_{12} \mu'_2 - \mu'_1 | \lambda'_{34} \mu'_3 - \mu'_4 | L \mu'_2 - \mu'_1 - (\mu'_3 - \mu'_4) \rangle \right. \\
 &\times \left. Y_L^{\mu'_2 - \mu'_1 - (\mu'_3 - \mu'_4)} \left( \frac{\mathbf{R}(s, t)}{|\mathbf{R}(s, t)|} \right) j_L(p|\mathbf{R}(s, t)|) (-1)^{\Delta\Lambda} \right] \Bigg\} \Bigg\}
 \end{aligned} \tag{8.1-25}$$

herleiten.



Die Abkürzungen

$$\begin{aligned}\lambda'_i &= \ell_i - \ell'_i, & \mu'_i &= m_i - m'_i, & (i = 1, 2, 3, 4), \\ \Delta\lambda'_{12} &= (\lambda'_1 + \lambda'_2 - \lambda'_{12})/2, \\ \Delta\lambda'_{34} &= (\lambda'_3 + \lambda'_4 - \lambda'_{34})/2, \\ \Delta\Lambda &= (\lambda'_1 + \lambda'_2 + \lambda'_3 + \lambda'_4 - L)/2,\end{aligned}\tag{8.1-26}$$

$$\gamma(x, y, s, q) = \sqrt{(1-s)x^2 + sy^2 + s(1-s)q^2},\tag{8.1-27}$$

und

$$\begin{aligned}\mathbf{R}_{jk} &= \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k, & R_{jk} &= |\mathbf{R}_{jk}| \quad (j, k = 1, 2, 3, 4), \\ \mathbf{R}(s, t) &= (1-s)\mathbf{R}_{21} - (1-t)\mathbf{R}_{43} - \mathbf{R}_{31}\end{aligned}\tag{8.1-28}$$

wurden benutzt.

Zur Herleitung von (8.1-25) geht man am einfachsten aus von der Darstellung (4.4-31), die man für  $B$ -Funktionen unter Verwendung der Gleichungen (4.4-14), (6.1-1) und (6.1-2) in der Form

$$\begin{aligned}V_{n_1\ell_1m_1, n_3\ell_3m_3}^{n_2\ell_2m_2, n_4\ell_4m_4}(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4) \\ = \frac{1}{2\pi^2} \int d^3p \frac{e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_{31}}}{p^2} S_{n_1\ell_1m_1}^{n_2\ell_2m_2}(\rho_1, \rho_2, \mathbf{R}_{21}, -\mathbf{p}) S_{n_3\ell_3m_3}^{n_4\ell_4m_4}(\rho_3, \rho_4, \mathbf{R}_{43}, \mathbf{p})\end{aligned}\tag{8.1-29}$$

schreiben kann. In diese Darstellung muß man nun nur noch zweimal die eindimensionale Integraldarstellung (6.1-11) einsetzen, alle ebenen Wellen zusammenfassen und mit Hilfe der Rayleigh-Entwicklung (B.1-4) die Winkelintegration im Integral über  $\mathbf{p}$  ausführen, um die dreidimensionale Darstellung (8.1-25) zu erhalten.

Der Integrand der Darstellung (8.1-25) hat folgende Eigenschaften, die wichtig für die numerische Auswertung und häufig analog zu Eigenschaften der zweidimensionalen Integraldarstellung (7.1-34) für das dreizentrige Kernanziehungsintegral sind (Steinborn und Homeier 1990):

1) Für große Werte von  $p$  fällt der Integrand normalerweise exponentiell. Dieser Abfall ist bedingt durch die Überlappungsintegrale mit gleichen Exponentialparametern, die für große Exponentialparameter exponentiell fallen. Falls  $R_{21}$  und  $R_{43}$  gleichzeitig verschwinden, ist der Abfall nur noch algebraisch.

2) Für große Werte von  $p$  und  $R_{31}$  zeigt der Integrand schnelle Oszillationen, verursacht von den sphärischen Bessel-Funktionen. Diese Oszillationen können Stellenverluste bei der numerischen Auswertung durch Quadratursummen herbeiführen.

3) Als Folge von Gewichtsfunktionen von der Form (5.1-2) können die Integranden der inneren Integrale über  $s$  und  $t$  an den Rändern des Integrationsintervalles scharfe Spitzen aufweisen, wie in Abschnitt 5.1 beschrieben. Spitzen tauchen in jedem Fall für große Werte von  $p$  auf.

Für stark unsymmetrische Ladungsverteilungen, also normalerweise für stark unterschiedliche Exponentialparameter, können auch für kleinere  $p$  solche Spitzen auftauchen. Diese Spitzen behindern die simple Anwendung von Standardverfahren der numerischen Quadratur.

4) Die Darstellung (8.1-25) enthält 15 endliche Summen unter Berücksichtigung der Doppelsummen im Faltungstheorem der Überlappungsintegrale mit gleichen Exponentialparametern. Diese große Zahl innerer Summen macht die Berechnung im Falle großer Drehimpulsquantenzahlen erheblich langsamer als im skalaren Fall.

Wir kommen jetzt zur Behandlung des allgemeinen Zwei-Elektronen-Integrals mit  $B$ -Funktionen im Rahmen der Bessel-Transformationsmethode. Eine mögliche Vorgehensweise ist bereits im Abschnitt 4.3.3 beschrieben worden. Als Ausgangspunkt nehmen wir die eindimensionale Integraldarstellung (3.5-10) für ein zweizentriges Produkt von  $B$ -Funktionen. Diese wird zweimal in die Definition (8.1-21) eingesetzt. Vertauschung der Integrationsreihenfolge und Koordinatentransformationen  $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} + \mathbf{R}_{21}(s)$  und  $\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{y} + \mathbf{R}_{43}(t)$  sowie einer anschließenden Transformation  $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} + \mathbf{y}$  liefert

$$\begin{aligned}
 & V_{n_1 \ell_1 m_1, n_3 \ell_3 m_3}^{n_2 \ell_2 m_2, n_4 \ell_4 m_4}(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4) \\
 &= \int_0^1 ds \frac{s^{n_1} (1-s)^{n_2}}{[s(1-s)]^{3/2}} \int_0^1 dt \frac{t^{n_3} (1-t)^{n_4}}{[t(1-t)]^{3/2}} \\
 &\quad \times \int d^3 x \int d^3 y \frac{1}{|\mathbf{x} + \mathbf{R}_{21}(s) - \mathbf{R}_{43}(t)|} \\
 &\quad \times \frac{\left[ \mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1}(\rho_1(\mathbf{x} + \mathbf{y} + \mathbf{R}_{21}(s) - \mathbf{R}_1)) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell_2}^{m_2}(\rho_2(\mathbf{x} + \mathbf{y} + \mathbf{R}_{21}(s) - \mathbf{R}_2))}{(2\pi)^{1/2} 2^{n_1 + \ell_1 + n_2 + \ell_2} (n_1 + \ell_1)! (n_2 + \ell_2)!} \\
 &\quad \times \frac{\left[ \mathcal{Y}_{\ell_3}^{m_3}(\rho_3(\mathbf{y} + \mathbf{R}_{43}(t) - \mathbf{R}_3)) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell_4}^{m_4}(\rho_4(\mathbf{y} + \mathbf{R}_{43}(t) - \mathbf{R}_4))}{(2\pi)^{1/2} 2^{n_3 + \ell_3 + n_4 + \ell_4} (n_3 + \ell_3)! (n_4 + \ell_4)!} \\
 &\quad \times \hat{k}_{n_1 + n_2 - 1} \left( \sqrt{\alpha^2(s) (\mathbf{x} + \mathbf{y})^2 + A^2(s)} \right) \hat{k}_{n_3 + n_4 - 1} \left( \sqrt{\beta^2(t) y^2 + B^2(t)} \right). \tag{8.1-30}
 \end{aligned}$$

Hier wurden die Abkürzungen (vgl. Gl. (3.5-13))

$$\begin{aligned}
 \mathbf{R}_{21}(s) &= \frac{\rho_1^2(1-s)\mathbf{R}_1 + \rho_2^2 s \mathbf{R}_2}{\rho_1^2(1-s) + \rho_2^2 s}, & \mathbf{R}_{43}(t) &= \frac{\rho_3^2(1-t)\mathbf{R}_3 + \rho_4^2 t \mathbf{R}_4}{\rho_3^2(1-t) + \rho_4^2 t}, \\
 A^2(s) &= \frac{\rho_1^2 \rho_2^2 R_{21}^2}{\rho_1^2(1-s) + \rho_2^2 s}, & B^2(t) &= \frac{\rho_3^2 \rho_4^2 R_{43}^2}{\rho_3^2(1-t) + \rho_4^2 t}, \tag{8.1-31}
 \end{aligned}$$

und

$$\alpha^2(s) = \frac{\rho_1^2(1-s) + \rho_2^2 s}{s(1-s)}, \quad \beta^2(t) = \frac{\rho_3^2(1-t) + \rho_4^2 t}{t(1-t)} \tag{8.1-32}$$

verwendet.

Jetzt kann man die im Rahmen der Bessel-Transformationsmethode grundlegende, eindimensionale Integraldarstellung (3.3-24) benutzen, um das Produkt der beiden reduzierten Bessel-Funktionen als eindimensionales Integral über eine einzige reduzierte Bessel-Funktion zu schreiben:

$$\begin{aligned}
 & \hat{k}_{n_1+n_2-1} \left( \sqrt{\alpha^2(s)(\mathbf{x}+\mathbf{y})^2 + A^2(s)} \right) \hat{k}_{n_3+n_4-1} \left( \sqrt{\beta^2(t)y^2 + B^2(t)} \right) \\
 &= \left( \frac{1}{2\pi} \right)^{1/2} \int_0^1 du u^{n_1+n_2-2} (1-u)^{n_3+n_4-2} \\
 &\quad \times \hat{k}_{n_1+n_2+n_3+n_4-2} \left( \sqrt{\frac{A^2(s)}{u} + \frac{B^2(t)}{1-u} + \frac{\alpha^2(s)(\mathbf{x}+\mathbf{y})^2}{u} + \frac{\beta^2(t)y^2}{1-u}} \right) \\
 &= \left( \frac{1}{2\pi} \right)^{1/2} \int_0^1 du u^{n_1+n_2-2} (1-u)^{n_3+n_4-2} \\
 &\quad \times \hat{k}_{n_1+n_2+n_3+n_4-2} \left( \sqrt{C^2(s, t, u) + \frac{\gamma^2(s, t, u)}{u(1-u)} \left( \mathbf{y} + \mathbf{x} \frac{\alpha^2(s)(1-u)}{\gamma^2(s, t, u)} \right)^2 + \frac{\alpha^2(s)\beta^2(t)x^2}{\gamma^2(s, t, u)}} \right).
 \end{aligned} \tag{8.1-33}$$

Hier wurden die Abkürzungen

$$C^2(s, t, u) = \frac{A^2(s)}{u} + \frac{B^2(t)}{1-u} \tag{8.1-34}$$

und

$$\gamma^2(s, t, u) = \alpha^2(s)(1-u) + \beta^2(t)u \tag{8.1-35}$$

verwendet.

Dies kann man nun in Gl. (8.1-30) einsetzen, die Integration über  $u$  mit denen über  $\mathbf{x}$  und  $\mathbf{y}$  vertauschen und die Substitution  $\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{y} - \mathbf{x}\alpha^2(s)(1-u)/\gamma^2(s, t, u)$  durchführen. Man erhält

$$\begin{aligned}
 & V_{n_1 \ell_1 m_1, n_3 \ell_3 m_3}^{n_2 \ell_2 m_2, n_4 \ell_4 m_4}(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \prod_{j=1}^4 \frac{\rho_j^{\ell_j}}{2^{n_j+\ell_j}(n_j+\ell_j)!} \\
 &\quad \times \int_0^1 ds \frac{s^{n_1}(1-s)^{n_2}}{[s(1-s)]^{3/2}} \int_0^1 dt \frac{t^{n_3}(1-t)^{n_4}}{[t(1-t)]^{3/2}} \int_0^1 du u^{n_1+n_2-2} (1-u)^{n_3+n_4-2} \\
 &\quad \times \int \frac{d^3 \mathbf{x}}{|\mathbf{x} - \mathbf{R}(s, t)|} \int d^3 \mathbf{y} \hat{k}_{n_1+n_2+n_3+n_4-2} \left( \sqrt{C^2(s, t, u) + \frac{\gamma^2(s, t, u)}{u(1-u)} y^2 + \frac{\alpha^2(s)\beta^2(t)x^2}{\gamma^2(s, t, u)}} \right) \times
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \left[ \mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1} \left( y + x \frac{\beta^2(t)u}{\gamma^2(s, t, u)} + \mathbf{R}_{21}(s) - \mathbf{R}_1 \right) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell_2}^{m_2} \left( y + x \frac{\beta^2(t)u}{\gamma^2(s, t, u)} + \mathbf{R}_{21}(s) - \mathbf{R}_2 \right) \\
& \times \left[ \mathcal{Y}_{\ell_3}^{m_3} \left( y - x \frac{\alpha^2(s)(1-u)}{\gamma^2(s, t, u)} + \mathbf{R}_{43}(t) - \mathbf{R}_3 \right) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell_4}^{m_4} \left( y - x \frac{\alpha^2(s)(1-u)}{\gamma^2(s, t, u)} + \mathbf{R}_{43}(t) - \mathbf{R}_4 \right).
\end{aligned} \tag{8.1-36}$$

Es wurde

$$\mathbf{R}(s, t) = \mathbf{R}_{43}(t) - \mathbf{R}_{21}(s), \quad R(s, t) = |\mathbf{R}(s, t)| \tag{8.1-37}$$

gesetzt.

Um die Winkelintegrationen in den Integralen über  $\mathbf{x}$  und  $\mathbf{y}$  durchführen zu können, muß jetzt das Additionstheorem (B.3-4) für jede der regulären Kugelfunktionen gleich zweimal angewendet werden.

Es ergibt sich

$$\begin{aligned}
V_{n_1 \ell_1 m_1, n_3 \ell_3 m_3}^{n_2 \ell_2 m_2, n_4 \ell_4 m_4}(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4) &= \frac{(4\pi)^8}{(2\pi)^{3/2}} \prod_{j=1}^4 \frac{\rho_j^{\ell_j}}{2^{n_j + \ell_j} (n_j + \ell_j)!} \\
&\times \int_0^1 ds \frac{s^{n_1}(1-s)^{n_2}}{[s(1-s)]^{3/2}} \sum_{\ell'_1 m'_1} G(\ell_1 m_1 | \ell'_1 m'_1) \sum_{\ell'_2 m'_2} G(\ell_2 m_2 | \ell'_2 m'_2) \\
&\times \int_0^1 dt \frac{t^{n_3}(1-t)^{n_4}}{[t(1-t)]^{3/2}} \sum_{\ell'_3 m'_3} G(\ell_3 m_3 | \ell'_3 m'_3) \sum_{\ell'_4 m'_4} G(\ell_4 m_4 | \ell'_4 m'_4) \\
&\times \left[ \mathcal{Y}_{\ell_1 - \ell'_1}^{m_1 - m'_1}(\mathbf{R}_{21}(s) - \mathbf{R}_1) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell_2 - \ell'_2}^{m_2 - m'_2}(\mathbf{R}_{21}(s) - \mathbf{R}_2) \\
&\times \left[ \mathcal{Y}_{\ell_3 - \ell'_3}^{m_3 - m'_3}(\mathbf{R}_{43}(t) - \mathbf{R}_3) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell_4 - \ell'_4}^{m_4 - m'_4}(\mathbf{R}_{43}(t) - \mathbf{R}_4) \\
&\times \int_0^1 du u^{n_1 + n_2 - 2} (1-u)^{n_3 + n_4 - 2} \sum_{\ell''_1 m''_1} G(\ell'_1 m'_1 | \ell''_1 m''_1) \sum_{\ell''_2 m''_2} G(\ell'_2 m'_2 | \ell''_2 m''_2) \\
&\times \sum_{\ell''_3 m''_3} G(\ell'_3 m'_3 | \ell''_3 m''_3) \sum_{\ell''_4 m''_4} G(\ell'_4 m'_4 | \ell''_4 m''_4) \int d^3 x \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{R}(s, t)|} \\
&\times \left[ \mathcal{Y}_{\ell'_1 - \ell''_1}^{m'_1 - m''_1}(x\beta^2(t)u/\gamma^2(s, t, u)) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell'_2 - \ell''_2}^{m'_2 - m''_2}(x\beta^2(t)u/\gamma^2(s, t, u)) \\
&\times \left[ \mathcal{Y}_{\ell'_3 - \ell''_3}^{m'_3 - m''_3}(-x\alpha^2(s)(1-u)/\gamma^2(s, t, u)) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell'_4 - \ell''_4}^{m'_4 - m''_4}(-x\alpha^2(s)(1-u)/\gamma^2(s, t, u)) \\
&\times \int d^3 y \left[ \mathcal{Y}_{\ell''_1}^{m''_1}(y) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell''_2}^{m''_2}(y) \left[ \mathcal{Y}_{\ell''_3}^{m''_3}(y) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell''_4}^{m''_4}(y) \\
&\times \widehat{k}_{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 - 2} \left( \sqrt{C^2(s, t, u) + \frac{\gamma^2(s, t, u)}{u(1-u)} y^2 + \frac{\alpha^2(s)\beta^2(t)x^2}{\gamma^2(s, t, u)}} \right).
\end{aligned} \tag{8.1-38}$$

Man erhält jetzt einen verallgemeinerten Gaunt-Koeffizienten (siehe Gln. (2.2-31) und (B.2-11)), wenn man die Winkelintegration im Integral über  $\mathbf{y}$  ausführt. Dann läßt sich das Integral über  $\mathbf{y}$  unter Verwendung von Gl. (6.2-16) ausführen.

$$\begin{aligned}
 V_{\mathbf{n}_1 \ell_1 m_1, \mathbf{n}_3 \ell_3 m_3}^{\mathbf{n}_2 \ell_2 m_2, \mathbf{n}_4 \ell_4 m_4}(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4) &= \frac{(4\pi)^8}{2\pi} \prod_{j=1}^4 \frac{\rho_j^{\ell_j}}{2^{n_j + \ell_j} (n_j + \ell_j)!} \\
 &\times \int_0^1 ds \frac{s^{n_1} (1-s)^{n_2}}{[s(1-s)]^{3/2}} \sum_{\ell'_1 m'_1} G(\ell_1 m_1 | \ell'_1 m'_1) \sum_{\ell'_2 m'_2} G(\ell_2 m_2 | \ell'_2 m'_2) \\
 &\times \int_0^1 dt \frac{t^{n_3} (1-t)^{n_4}}{[t(1-t)]^{3/2}} \sum_{\ell'_3 m'_3} G(\ell_3 m_3 | \ell'_3 m'_3) \sum_{\ell'_4 m'_4} G(\ell_4 m_4 | \ell'_4 m'_4) \\
 &\times \left[ \mathcal{Y}_{\ell_1 - \ell'_1}^{m_1 - m'_1}(\mathbf{R}_{21}(s) - \mathbf{R}_1) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell_2 - \ell'_2}^{m_2 - m'_2}(\mathbf{R}_{21}(s) - \mathbf{R}_2) \\
 &\times \left[ \mathcal{Y}_{\ell_3 - \ell'_3}^{m_3 - m'_3}(\mathbf{R}_{43}(t) - \mathbf{R}_3) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell_4 - \ell'_4}^{m_4 - m'_4}(\mathbf{R}_{43}(t) - \mathbf{R}_4) \\
 &\times \int_0^1 du u^{n_1 + n_2 - 2} (1-u)^{n_3 + n_4 - 2} \sum_{\ell''_1 m''_1} G(\ell'_1 m'_1 | \ell''_1 m''_1) \sum_{\ell''_2 m''_2} G(\ell'_2 m'_2 | \ell''_2 m''_2) \\
 &\times \sum_{\ell''_3 m''_3} G(\ell'_3 m'_3 | \ell''_3 m''_3) \sum_{\ell''_4 m''_4} G(\ell'_4 m'_4 | \ell''_4 m''_4) (-1)^{m''_5} \langle \ell''_1 m''_1 | \ell''_2 m''_2, \ell''_3 m''_3, \ell''_4 m''_4 \rangle \\
 &\times \frac{[u(1-u)]^{S''+3/2}}{[\gamma(s, t, u)]^{2S''+3}} 2^{S''} (1/2)^{S''+1} \int d^3 x \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{R}(s, t)|} \\
 &\times \left[ \mathcal{Y}_{\ell'_1 - \ell''_1}^{m'_1 - m''_1}(\mathbf{x} \beta^2(t) u / \gamma^2(s, t, u)) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell'_2 - \ell''_2}^{m'_2 - m''_2}(\mathbf{x} \beta^2(t) u / \gamma^2(s, t, u)) \\
 &\times \left[ \mathcal{Y}_{\ell'_3 - \ell''_3}^{m'_3 - m''_3}(-\mathbf{x} \alpha^2(s) (1-u) / \gamma^2(s, t, u)) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell'_4 - \ell''_4}^{m'_4 - m''_4}(-\mathbf{x} \alpha^2(s) (1-u) / \gamma^2(s, t, u)) \\
 &\times \widehat{k}_{\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2 + \mathbf{n}_3 + \mathbf{n}_4 + S'' - 1/2} \left( \sqrt{C^2(s, t, u) + \alpha^2(s) \beta^2(t) x^2 / \gamma^2(s, t, u)} \right).
 \end{aligned} \tag{8.1-39}$$

Hier ist aufgrund der Auswahlregeln der verallgemeinerten Gaunt-Koeffizienten (vgl. Anhang B.2)

$$S'' = (\ell''_1 + \ell''_2 + \ell''_3 + \ell''_4) / 2 \tag{8.1-40}$$

eine nichtnegative, ganze Zahl. Die verbleibenden Winkelintegrationen können mit der Laplace-Entwicklung ausgeführt werden, das Integral über  $x$  löst man schließlich mit den Ergebnissen aus Anhang G. Es ergibt sich mit den Abkürzungen

$$X(s, t, u) = \alpha(s) \beta(t) R(s, t) / \gamma(s, t, u) \tag{8.1-41}$$

und

$$S' = (\ell'_1 + \ell'_2 + \ell'_3 + \ell'_4)/2 \quad (8.1-42)$$

die dreidimensionale Integraldarstellung

$$\begin{aligned}
 V_{n_1 \ell_1 m_1, n_3 \ell_3 m_3}^{n_2 \ell_2 m_2, n_4 \ell_4 m_4}(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4) &= 2(4\pi)^8 \prod_{j=1}^4 \frac{\rho_j^{\ell_j}}{2^{n_j + \ell_j} (n_j + \ell_j)!} \\
 &\times \int_0^1 ds \frac{s^{n_1} (1-s)^{n_2}}{[s(1-s)]^{3/2}} \sum_{\ell'_1 m'_1} G(\ell_1 m_1 | \ell'_1 m'_1) \left[ \mathcal{Y}_{\ell'_1 - \ell'_1}^{m_1 - m'_1}(\mathbf{R}_{21}(s) - \mathbf{R}_1) \right]^* \sum_{\ell'_2 m'_2} G(\ell_2 m_2 | \ell'_2 m'_2) \\
 &\times \mathcal{Y}_{\ell'_2 - \ell'_2}^{m_2 - m'_2}(\mathbf{R}_{21}(s) - \mathbf{R}_2) \sum_{\ell''_1 m''_1} G(\ell'_1 m'_1 | \ell''_1 m''_1) \sum_{\ell''_2 m''_2} G(\ell'_2 m'_2 | \ell''_2 m''_2) \\
 &\times \int_0^1 dt \frac{t^{n_3} (1-t)^{n_4}}{[t(1-t)]^{3/2}} \sum_{\ell'_3 m'_3} G(\ell_3 m_3 | \ell'_3 m'_3) \left[ \mathcal{Y}_{\ell'_3 - \ell'_3}^{m_3 - m'_3}(\mathbf{R}_{43}(t) - \mathbf{R}_3) \right]^* \sum_{\ell'_4 m'_4} G(\ell_4 m_4 | \ell'_4 m'_4) \\
 &\times \mathcal{Y}_{\ell'_4 - \ell'_4}^{m_4 - m'_4}(\mathbf{R}_{43}(t) - \mathbf{R}_4) \sum_{\ell''_3 m''_3} G(\ell'_3 m'_3 | \ell''_3 m''_3) \sum_{\ell''_4 m''_4} G(\ell'_4 m'_4 | \ell''_4 m''_4) \\
 &\times (-1)^{m''_3} \langle \ell'_1 m'_1 | \ell''_2 m''_2, \ell''_3 (-m''_3) | \ell'_4 m'_4 \rangle 2^{S''} (1/2)_{S''+1} \\
 &\times \int_0^1 du \frac{u^{n_1 + n_2 + S'' - 1/2} (1-u)^{n_3 + n_4 + S'' - 1/2}}{[\gamma(s, t, u)]^{2S' + 3}} [\beta^2(t)u]^{\ell'_1 - \ell'_1 + \ell'_2 - \ell'_2} [-\alpha^2(s)(1-u)]^{\ell'_3 - \ell'_3 + \ell'_4 - \ell'_4} \\
 &\times \sum_{\ell m} \mathcal{Z}_{\ell}^m(\mathbf{R}(s, t)) \frac{(-1)^{m'_1 - m''_1 + m'_3 - m''_3}}{2\ell + 1} \left[ \frac{\gamma(s, t, u)}{\alpha(s)\beta(t)} \right]^{3+2(S' - S'') + \ell} \\
 &\times \langle \ell m | \ell'_1 - \ell''_1, -(m'_1 - m''_1), \ell'_2 - \ell''_2, m'_2 - m''_2, \ell'_3 - \ell''_3, -(m'_3 - m''_3) | \ell'_4 - \ell''_4, m'_4 - m''_4 \rangle \\
 &\times \left[ \sigma_{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + S'' - 1/2}(C(s, t, u), 3 + 2(S' - S'') + \ell, X(s, t, u)) \right. \\
 &\left. + [X(s, t, u)]^{2\ell + 1} \Sigma_{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + S'' - 1/2}(C(s, t, u), 2 + 2(S' - S'') - \ell, X(s, t, u)) \right].
 \end{aligned} \quad (8.1-43)$$

Zu beachten ist, daß aufgrund der Auswahlregeln der verallgemeinerten Gaunt-Koeffizienten gemäß Anhang B.2 die Beziehungen

$$\begin{aligned}
 m''_1 + m''_3 &= m''_2 + m''_4, \\
 2S'' &= 2k, \quad (k \in \mathbb{N}_0)
 \end{aligned} \quad (8.1-44)$$

und

$$\begin{aligned} m &= -(m_1' - m_1'') + m_2' - m_2'' - (m_3' - m_3'') + m_4' - m_4'' \\ &= -m_1' + m_2' - m_3' + m_4', \\ \ell + 2(S' - S'') &= 2n, \quad (n \in \mathbb{N}_0) \end{aligned} \quad (8.1-45)$$

gelten müssen. Zwei der endlichen Summen, z. B. die über  $m$  und  $m_4''$ , kann man demnach sofort ausführen. Außerdem laufen zwei Summen, z. B. die über  $\ell$  und  $\ell_4''$ , in Zwischenschritten. Die dreidimensionale Integraldarstellung (8.1-43) enthält demnach 19 innere Summen. Bei dieser Zählung wurden eine bzw. zwei Summen für die beiden verallgemeinerten Gaunt-Koeffizienten gerechnet. Diese Summen entstehen, wenn man die verallgemeinerten Gaunt-Koeffizienten mittels der Kopplungsregel (B.2-8) wie in Gl. (B.2-11) als Summe über gewöhnliche Gaunt-Koeffizienten schreibt.

Die Darstellung (8.1-43) enthält also mehr innere Summen als die Darstellung (8.1-25). Dafür enthält die Darstellung (8.1-43) keine oszillierenden Bestandteile.

Die unvollständigen Sigma-Funktionen, die in Gl. (8.1-43) auftreten, haben halbzahlige Indizes. Demnach braucht man zu ihrer Berechnung z. B. über die Rekursionen (G.2-3b) oder (G.2-5) nur reduzierte Bessel-Funktionen mit halbzahligen Indizes, deren Berechnung wiederum unproblematisch ist.

An die Stelle der semiinfiniten Integration in Gl. (8.1-25) tritt eine dritte Parameterintegration.

Die Darstellung (8.1-43) reduziert sich für den skalaren Fall unter Verwendung der Beziehungen (G.2-3b) und (G.2-4c) auf die Darstellung

$$\begin{aligned} V_{n_1 00, n_3 00}^{n_2 00, n_4 00}(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4) &= \frac{1}{4\pi} \prod_{j=1}^4 \frac{1}{2^{n_j} n_j!} \\ &\times \int_0^1 ds \frac{s^{n_1} (1-s)^{n_2}}{[s(1-s)\alpha^2(s)]^{3/2}} \int_0^1 dt \frac{t^{n_3} (1-t)^{n_4}}{[t(1-t)\beta^2(t)]^{3/2}} \int_0^1 du u^{n_1+n_2-1/2} (1-u)^{n_3+n_4-1/2} \\ &\times \left[ R(s, t) \right]^{-1} \sigma_{n_1+n_2+n_3+n_4+1/2}(C(s, t, u), 1, X(s, t, u)). \end{aligned} \quad (8.1-46)$$

Eine ähnliche Darstellung kann für 1s-Funktionen mit der Laplace-Transformationsmethode hergeleitet werden (Shavitt und Karplus 1965, S. 402, Gl. (16)).

Die Singularität des Integranden der Darstellung (8.1-46) für  $R(s, t) = 0$  ist nur scheinbar, da dann auch  $X(s, t, u) = 0$  gilt. Denn für kleine  $x$  gilt

$$\sigma_\nu(A, z, x) \sim \frac{x^z}{z} \hat{k}_\nu(A), \quad (8.1-47)$$

wie man aus Gl. (6.4-3) sofort entnimmt.

## 8.2. Numerische Methoden und Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden numerische Methoden und Ergebnisse beschrieben, die auf der dreidimensionalen Integraldarstellung (8.1-25) für das allgemeine Zwei-Elektronen-Integral mit  $B$ -Funktionen beruhen.

Wichtige Eigenschaften der Integraldarstellung (8.1-25) sind beschrieben im Abschnitt 8.1.2. auf Seite 235. Diese sind auch für das Verständnis der numerischen Verfahren und Ergebnisse relevant und werden daher hier vorausgesetzt.

### 8.2.1. Numerische Methoden

In diesem Abschnitt werden Quadraturmethoden für die dreidimensionale Integraldarstellung (8.1-25) diskutiert. Der Integrand dieser Integraldarstellung ist dem der zweidimensionalen Integraldarstellung (7.1-34) nahe verwandt. Daher kann man die in Abschnitt 7.2.1 diskutierten Ergebnisse weitgehend verwenden. Hier wie dort werden nur Produktregeln behandelt. Geschachtelte, automatische Quadraturverfahren werden aus den dort genannten Gründen nicht in Erwägung gezogen.

Aufgrund der auch im Integranden der Darstellung (8.1-25) auftretenden sphärischen Bessel-Funktionen darf man numerische Probleme erwarten, wenn deren Argument groß wird. Dies ist für große  $p$  und große Werte von  $R(s, t) = |(1-s)\mathbf{R}_{21} - (1-t)\mathbf{R}_{43} - \mathbf{R}_{31}|$  der Fall. Sind diese Oszillationen durch den exponentiellen Abfall eines der beiden Überlappungsintegrale für große  $p$  gedämpft, verschwindet also mindestens einer der beiden Abstände  $R_{21}$  und  $R_{43}$  nicht, so sollten diese Oszillationen numerisch nicht so störend sein. Für diesen Sachverhalt werden wir Beispiele im nächsten Abschnitt sehen.

Für Werte von  $R_{31}$ , die sehr viel größer sind als  $R_{21}$  und  $R_{43}$ , werden die Oszillationen so stark, daß man mit Laguerre-Regeln üblicher Art keine ausreichende Genauigkeit im  $p$ -Bereich erzielen kann. Dann sollte man eine andere Darstellung verwenden, z. B. die mit der Bessel-Transformationsmethode hergeleiteten Darstellungen (8.1-43) und (8.1-46). Deren Integranden enthalten keine oszillierende Bestandteile.

Falls aber die Oszillationen nicht zu stark sind und außerdem exponentiell gedämpft, so kann man wie im Falle des dreizentigen Kernanziehungsintegrals die in Abschnitt 5.2 dargestellten Quadraturverfahren auf der Grundlage von Laguerre-Regeln verwenden. Dies ist insbesondere angebracht für stark asymmetrische Ladungsverteilungen, für die aufgrund des Auftretens der Gewichtsfunktion (5.1-2) in den Integralen über  $s$  und  $t$  die bekannten Probleme mit scharfen Spitzen gravierend werden. Diese Probleme kann man wieder durch Verwendung von Möbius-Legendre-Regeln lösen.



In Frage kommende Quadraturverfahren sind die aus Abschnitt 5.2.3 bekannten Verfahren, also die CLL-Methode (vgl. Gln. (5.2-20) und (5.2-21)) mit dem Integral über  $p$  ganz innen und zusammengesetzter Gauß-Legendre-Quadratur für die Parameterintegrale, sowie die LRM-Methode (vgl. Gln. (5.2-13) und (5.2-14)) und die LAM-Methode (vgl. Gln. (5.2-15) und (5.2-16)) mit dem Integral über  $p$  ganz außen, verschiedenen  $p$ -Bereichen und Verwendung von Möbius-Quadraturen für die Integrale über  $s$  und  $t$ .

Die CLL-Methode für die Berechnung von Zwei-Elektronen-Integralen wurde schon eingehend untersucht (Grotendorst und Steinborn 1988). Im Falle von Zwei-Elektronen-Integralen müssen dabei für die zusammengesetzte Gauß-Legendre-Quadratur im allgemeinen drei Ordnungen von Legendre-Regeln für das Integral über  $s$  und drei andere Ordnungen für das Integral über  $t$  vorgegeben werden. Bei diesen Untersuchungen wurde vor allem die Konvergenz der Methode bezüglich der Quadraturverfahren für die beiden Parameterintegrale über  $s$  und  $t$  getestet, während die Ordnung und der Parameter  $\rho$  der Laguerre-Regeln festgehalten wurde. Es wurde festgestellt, daß für Exponentialparameter ähnlicher Größenordnung und einen weiten Bereich von Quantenzahlen und Geometrien die zusammengesetzte Gauß-Legendre-Quadratur, die für die Parameterintegrale in dieser Methode verwendet wird, zufriedenstellend konvergiert. Im Falle stark unterschiedlicher Exponentialparameter allerdings treten Probleme mit der Konvergenz der Gauß-Legendre-Quadraturverfahren auf (Grotendorst und Steinborn 1988, S. 3875).

Es werden auch einige Testergebnisse präsentiert werden, die auf einem gegenüber der LRM-Methode etwas modifizierten Verfahren beruhen. Die Modifikation besteht einfach darin, daß die Kombination der Regeln  $W''$  (Anwendung für eine Spitze) und  $W'$  (Anwendung für zwei Spitzen) bei der Wahl des Parameters der Möbius-Transformationen ersetzt wird durch eine andere Regel. Es handelt sich dabei um die in Abschnitt 6.5.1 beschriebene, mit  $\tau = 0.9$  skalierte Regel  $W'$  (Anwendung sowohl für eine Spitze als auch für zwei Spitzen). Durch diese einfache Regel, nach der nicht wie bei Regel  $W'$  die Position der Spitze auf die Mitte des transformierten Intervalles abgebildet wird, sondern anstelle der Spitze ein um 10% der Intervallmitte näherer Punkt, wird anscheinend die Regel  $W$  aus Abschnitt 5.1 simuliert, die ja der Regel  $W'$  i.a. überlegen ist. Diese skalierte Regel  $W'$  hat sich im Falle der Fourier-Transformierten zweizentriger Dichten bewährt, wie die Ergebnisse in Abschnitt 6.5.2 zeigen. Demnach liegt es nahe, diese Regel auch im Falle der Integraldarstellung (8.1-25) anzuwenden. Bis auf die Wahl der Parameter der Möbius-Transformationen verfährt man bei diesen modifizierten Verfahren genau wie bei der LRM-Methode, so daß wir kurz von der *modifizierten LRM-Methode* reden werden.

Die empirische Regel (5.2-5) zur Wahl des Skalenparameters  $\rho$  in der Gewichtsfunktion  $e^{-\rho p}$  der Laguerre-Regeln lautet im Falle des allgemeinen Zwei-Elektronen-Integrals (Steinborn und

Horneier 1990, Gl. (25))

$$\rho = \max(R_{21}, R_{43}, R_{31}, R_{42}, \rho_1^{-1}, \rho_2^{-1}, \rho_3^{-1}, \rho_4^{-1}). \quad (8.2-1)$$

Hier kann man im allgemeinen wieder Faktoren der Größenordnung Eins hinzufügen, ohne die Konvergenz der Verfahren im  $p$ -Bereich nennenswert zu verändern.

### 8.2.2. Numerische Ergebnisse

In den Tabellen 8.2.I bis 8.2.VIII werden verschiedene Zwei-Elektronen-Integrale mit *normierten*  $B$ -Funktionen als Funktion bestimmter Abstände der Zentren untersucht. Es ist bei allen Integralen  $n_1 = n_2 = n_3 = n_4 = 1$  gewählt. Dies erlaubt wegen (Steinborn und Homeier 1990, Gl. (13))

$$\tilde{\chi}_{\ell+1,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) = \hat{B}_{1,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) \quad (8.2-2)$$

unmittelbar Aussagen über bestimmte Zwei-Elektronen-Integrale mit normierten Slater-Funktionen zu treffen. Die Tabellen gehören jeweils paarweise zusammen. In beiden Tabellen eines Paares werden jeweils die gleichen Integrale untersucht, allerdings mit unterschiedlichen Quadraturverfahren. Die Werte der ersten Tabelle eines Paares sind mit der LAM-Methode einer bestimmten absoluten Genauigkeitsschranke  $\epsilon_{\text{abs}}$  berechnet, die Werte der zweiten Tabelle dagegen mit der LRM-Methode, wobei die Produktregel in jeder Richtung ein dichteres Quadraturgitter aufweist als bei der LAM-Methode. Die Werte der zweiten Tabelle eines Paares sind also genauer und können als Referenz genommen werden bei der Beantwortung der Frage nach der Genauigkeit und der Konvergenz.

Innerhalb einer Tabelle sind die Werte der Quantenzahlen und Exponentialparameter jeweils konstant. Es werden immer gleichzeitig drei Integrale als Funktion eines Abstandes untersucht. Ein Integral ist ein echtes vierzentriges Integral in nicht-planarer Geometrie. Das zweite Integral ist jeweils ein dreizentriges Hybrid-Integral, das dritte ein dreizentriges Integral<sup>1</sup>, bei dem die beiden Dichten jeweils zweizentrig sind.

Anhand der Ergebnisse in den Tabellen 8.2.I bis 8.2.VIII kann man zwei Fragen untersuchen. Die eine Frage ist die nach der Verlässlichkeit der Quadraturverfahren im Falle stark unterschiedlicher Exponentialparameter. Die andere Frage ist, ob für kleine und mittlere Werte der Abstände der Zentren Oszillationen die erreichbare Genauigkeit einschränken.

Die Daten in den Tabellen 8.2.I bis 8.2.VIII lassen den Schluß zu, daß die im Rahmen der LAM-Methode angestrebte absolute Genauigkeit von  $10^{-8}$  a.u. bei einer Wahl von

<sup>1</sup> Dieser Integraltyp wird manchmal auch als dreizentriges Austauschintegral bezeichnet. Austauschintegrale im eigentlichen Sinne sind Zwei-Elektronen-Integrale mit  $\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_3 \neq \mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_4$ . Wegen der Klassifikation der Molekülintegrale vgl. Steinborn 1983, S. 45, Abschnitt 3.

**Tabelle 8.2.I** Zwei-Elektronen-Integrale als Funktion der Abstände der Zentren

Verschiedene Zwei-Elektronen-Integrale mit normierten *B*-Funktionen als Funktion des Abstandes *X*. Die Quadraturmethode ist LAM 90( $\rho$ ) |  $10^{-9}$ ; 30, 20; ( $10^{-4}$ )20, 16; ( $10^{-6}$ )10, 10; ( $10^{-8}$ ). Vergleiche Gl. (5.2-15). Hier wird  $\rho$  gemäß Gl. (8.2-1) berechnet.

X	(1)	(2)	(3)
0.5	0.1044434455D-01	0.3471618303D-01	0.4458691220D-01
1.0	0.8961935146D-02	0.2625276958D-01	0.3899935369D-01
1.5	0.7010856345D-02	0.1958144331D-01	0.2864052436D-01
2.0	0.5125568690D-02	0.1512411773D-01	0.1787104820D-01
2.5	0.3561626546D-02	0.1217235826D-01	0.9497560366D-02
3.0	0.2384593348D-02	0.1014353277D-01	0.4429322357D-02
3.5	0.1555335879D-02	0.8683633067D-02	0.1895663557D-02
4.0	0.9962492497D-03	0.7588404518D-02	0.7717192936D-03
4.5	0.6301175548D-03	0.6737857238D-02	0.3055466485D-03
5.0	0.3949768214D-03	0.6058610005D-02	0.1191629221D-03
5.5	0.2459728174D-03	0.5503739110D-02	0.4611010573D-04
6.0	0.1524406522D-03	0.5041967309D-02	0.1777724010D-04
6.5	0.9412598089D-04	0.4651685287D-02	0.6845636909D-05
7.0	0.5795528098D-04	0.4317484582D-02	0.2636614463D-05
7.5	0.3560544185D-04	0.4028088036D-02	0.1016537862D-05
8.0	0.2183626811D-04	0.3775049969D-02	0.3924854775D-06
8.5	0.1337228205D-04	0.3551925017D-02	0.1517988042D-06
9.0	0.8179397347D-05	0.3353704063D-02	0.5881566029D-07
9.5	0.4998198801D-05	0.3176433130D-02	0.2282896108D-07
10.0	0.3051766189D-05	0.3016964483D-02	0.8876384226D-08

*X*: Abstand in atomaren Einheiten. Alle Abstände in atomaren Einheiten.

(1): Das reelle Integral

$$\hat{V}_{1,0,0,1,0,0}^{1,0,0,1,0,0}(1.0, 2.0, 8.0, 0.8; (X, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, 0.0), (2.0, 0.0, 1.4), (0.0, 1.0, 0.0))$$

(2): Das reelle Integral

$$\hat{V}_{1,0,0,1,0,0}^{1,0,0,1,0,0}(1.0, 2.0, 8.0, 0.8; (X, 0.0, 0.0), (X, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, 0.0), (2.0, 0.0, 1.4))$$

(3): Das reelle Integral

$$\hat{V}_{1,0,0,1,0,0}^{1,0,0,1,0,0}(1.0, 2.0, 8.0, 0.8; (X, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, 0.0), (X, 0.0, 0.0), (2.0, 0.0, 1.4))$$

Tabelle 8.2.II Zwei-Elektronen-Integrale als Funktion der Abstände der Zentren

Verschiedene Zwei-Elektronen-Integrale mit normierten  $B$ -Funktionen als Funktion des Abstandes  $X$ . Die Quadraturmethode ist LRM 99( $\rho$ ) | 33, 22; ( $10^{-4}$ )22, 18; ( $10^{-6}$ )11, 11; ( $10^{-8}$ ). Vergleiche Gl. (5.2-13). Hier wird  $\rho$  gemäß Gl. (8.2-1) berechnet.

X	(1)	(2)	(3)
0.5	0.1044434208D-01	0.3471618671D-01	0.4458692979D-01
1.0	0.8961937037D-02	0.2625276718D-01	0.3899935099D-01
1.5	0.7010856209D-02	0.1958144591D-01	0.2864052212D-01
2.0	0.5125569394D-02	0.1512411898D-01	0.1787104509D-01
2.5	0.3561627095D-02	0.1217235877D-01	0.9497563187D-02
3.0	0.2384592826D-02	0.1014353275D-01	0.4429325303D-02
3.5	0.1555336071D-02	0.8683633466D-02	0.1895664552D-02
4.0	0.9962490199D-03	0.7588403429D-02	0.7717206407D-03
4.5	0.6301175947D-03	0.6737855965D-02	0.3055474829D-03
5.0	0.3949776085D-03	0.6058609290D-02	0.1191633924D-03
5.5	0.2459732925D-03	0.5503738115D-02	0.4611061437D-04
6.0	0.1524398529D-03	0.5041968520D-02	0.1777748823D-04
6.5	0.9412704192D-04	0.4651686567D-02	0.6845600319D-05
7.0	0.5795612907D-04	0.4317485641D-02	0.2636587493D-05
7.5	0.3560556333D-04	0.4028088174D-02	0.1016520696D-05
8.0	0.2183562818D-04	0.3775050195D-02	0.3924892378D-06
8.5	0.1337181362D-04	0.3551924647D-02	0.1518006538D-06
9.0	0.8179081453D-05	0.3353703453D-02	0.5881549227D-07
9.5	0.4997995590D-05	0.3176437498D-02	0.2282888074D-07
10.0	0.3051639127D-05	0.3016970498D-02	0.8876347918D-08

$X$ : Abstand in atomaren Einheiten. Alle Abstände in atomaren Einheiten.

(1): Das reelle Integral

$$\hat{V}_{1,0,0,1,0,0}^{1,0,0,1,0,0}(1.0, 2.0, 8.0, 0.8; (X, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, 0.0), (2.0, 0.0, 1.4), (0.0, 1.0, 0.0))$$

(2): Das reelle Integral

$$\hat{V}_{1,0,0,1,0,0}^{1,0,0,1,0,0}(1.0, 2.0, 8.0, 0.8; (X, 0.0, 0.0), (X, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, 0.0), (2.0, 0.0, 1.4))$$

(3): Das reelle Integral

$$\hat{V}_{1,0,0,1,0,0}^{1,0,0,1,0,0}(1.0, 2.0, 8.0, 0.8; (X, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, 0.0), (X, 0.0, 0.0), (2.0, 0.0, 1.4))$$

**Tabelle 8.2.III** Zwei-Elektronen-Integrale als Funktion der Abstände der Zentren

Verschiedene Zwei-Elektronen-Integrale mit normierten  $B$ -Funktionen als Funktion des Abstandes  $X$ . Die Quadraturmethode ist LAM 90( $\rho$ ) |  $10^{-9}$ ; 30, 20;  $(10^{-4})$ 20, 16;  $(10^{-6})$ 10, 10;  $(10^{-8})$ . Vergleiche Gl. (5.2-15). Hier wird  $\rho$  gemäß Gl. (8.2-1) berechnet.

X	(1)	(2)	(3)	
0.5	-0.3520340225D-03	0.1338085649D-04	-0.4766833177D-04	0.1977471405D-02
1.0	-0.4791263071D-03	0.9307100466D-05	0.1526131206D-05	0.5543680453D-02
1.5	-0.4566313646D-03	0.5988585024D-05	0.4732134335D-04	0.8250291990D-02
2.0	-0.3783351776D-03	0.3746036024D-05	0.6293687467D-04	0.7428127736D-02
2.5	-0.2910926272D-03	0.2314746676D-05	0.5083800845D-04	0.4126102230D-02
3.0	-0.2139663858D-03	0.1421437451D-05	0.3379706108D-04	0.1522882806D-02
3.5	-0.1524781107D-03	0.8697673742D-06	0.2216133282D-04	0.4173295840D-03
4.0	-0.1062553342D-03	0.5310222612D-06	0.1526004127D-04	0.9351100213D-04
4.5	-0.7280230767D-04	0.3237425784D-06	0.1106949070D-04	0.1831531167D-04
5.0	-0.4922521695D-04	0.1971606429D-06	0.8378376918D-05	0.3273828798D-05
5.5	-0.3293084641D-04	0.1199806122D-06	0.6558122336D-05	0.5491210186D-06
6.0	-0.2183868575D-04	0.7296771106D-07	0.5271902905D-05	0.8799759878D-07
6.5	-0.1437687231D-04	0.4436150225D-07	0.4330200149D-05	0.1364417695D-07
7.0	-0.9406130830D-05	0.2695775415D-07	0.3620485521D-05	0.2063395577D-08
7.5	-0.6121211423D-05	0.1637983436D-07	0.3072451812D-05	0.3062759348D-09
8.0	-0.3964234527D-05	0.9931415172D-08	0.2639260817D-05	0.4482023331D-10
8.5	-0.2558060589D-05	0.6041934227D-08	0.2293095121D-05	0.6484479843D-11
9.0	-0.1644397552D-05	0.3668631130D-08	0.2009884572D-05	0.9298537099D-12
9.5	-0.1053696917D-05	0.2227769631D-08	0.1776728088D-05	0.1323935958D-12
10.0	-0.6732603817D-06	0.1352417656D-08	0.1581539255D-05	0.1874221429D-13

$X$ : Abstand in atomaren Einheiten. Alle Abstände in atomaren Einheiten.

(1): Real- und Imaginärteil des Integrals

$$\hat{V}_{1,1,-1,1,0,0}^{1,0,0,1,1,0}(1.0, 8.0, 3.0, 4.0; (X, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, 0.0), (2.0, 0.0, 1.4), (0.0, 1.0, 0.0))$$

(2): Das reelle Integral

$$\hat{V}_{1,1,-1,1,0,0}^{1,0,0,1,1,0}(1.0, 8.0, 3.0, 4.0; (X, 0.0, 0.0), (X, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, 0.0), (2.0, 0.0, 1.4))$$

(3): Das reelle Integral

$$\hat{V}_{1,1,-1,1,0,0}^{1,0,0,1,1,0}(1.0, 8.0, 3.0, 4.0; (X, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, 0.0), (X, 0.0, 0.0), (2.0, 0.0, 1.4))$$

Tabelle 8.2.IV Zwei-Elektronen-Integrale als Funktion der Abstände der Zentren

Verschiedene Zwei-Elektronen-Integrale mit normierten  $B$ -Funktionen als Funktion des Abstandes  $X$ . Die Quadraturmethode ist LRM  $99(\rho) | 33, 22; (10^{-4})22, 18; (10^{-6})11, 11; (10^{-8})$ . Vergleiche Gl. (5.2-13). Hier wird  $\rho$  gemäß Gl. (8.2-1) berechnet.

X	(1)	(2)	(3)	
0.5	-0.3520338491D-03	0.1338094890D-04	-0.4766809949D-04	0.1977471516D-02
1.0	-0.4791260956D-03	0.9307156584D-05	0.1526067519D-05	0.5543680027D-02
1.5	-0.4566311681D-03	0.5988618877D-05	0.4732121553D-04	0.8250292047D-02
2.0	-0.3783352418D-03	0.3746065138D-05	0.6293678352D-04	0.7428127896D-02
2.5	-0.2910926773D-03	0.2314764295D-05	0.5083816816D-04	0.4126101720D-02
3.0	-0.2139665096D-03	0.1421447802D-05	0.3379712713D-04	0.1522883049D-02
3.5	-0.1524783460D-03	0.8697698121D-06	0.2216134535D-04	0.4173295248D-03
4.0	-0.1062554937D-03	0.5310195961D-06	0.1526002895D-04	0.9351111454D-04
4.5	-0.7280221420D-04	0.3237236127D-06	0.1106937223D-04	0.1831547732D-04
5.0	-0.4922491662D-04	0.1971469274D-06	0.8378510667D-05	0.3273906586D-05
5.5	-0.3293064759D-04	0.1199723193D-06	0.6558058994D-05	0.5491058383D-06
6.0	-0.2183816575D-04	0.7296748462D-07	0.5271837057D-05	0.8800326486D-07
6.5	-0.1437657451D-04	0.4435999125D-07	0.4330214436D-05	0.1364318505D-07
7.0	-0.9405876461D-05	0.2695924741D-07	0.3620361608D-05	0.2063565080D-08
7.5	-0.6121069335D-05	0.1637975983D-07	0.3072047740D-05	0.3063231003D-09
8.0	-0.3965008809D-05	0.9949772927D-08	0.2639701610D-05	0.4482132771D-10
8.5	-0.2557985925D-05	0.6042835009D-08	0.2292753154D-05	0.6484950309D-11
9.0	-0.1644349710D-05	0.3669476318D-08	0.2010083441D-05	0.9299674766D-12
9.5	-0.1053667235D-05	0.2227989471D-08	0.1776726655D-05	0.1324152806D-12
10.0	-0.6732408151D-06	0.1352621625D-08	0.1581829743D-05	0.1874591998D-13

$X$ : Abstand in atomaren Einheiten. Alle Abstände in atomaren Einheiten.

- (1): Real- und Imaginärteil des Integrals

$$\hat{V}_{1,1,-1,1,0,0}^{1,0,0,1,1,0}(1.0, 8.0, 3.0, 4.0; (X, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, 0.0), (2.0, 0.0, 1.4), (0.0, 1.0, 0.0))$$

- (2): Das reelle Integral

$$\hat{V}_{1,1,-1,1,0,0}^{1,0,0,1,1,0}(1.0, 8.0, 3.0, 4.0; (X, 0.0, 0.0), (X, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, 0.0), (2.0, 0.0, 1.4))$$

- (3): Das reelle Integral

$$\hat{V}_{1,1,-1,1,0,0}^{1,0,0,1,1,0}(1.0, 8.0, 3.0, 4.0; (X, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, 0.0), (X, 0.0, 0.0), (2.0, 0.0, 1.4))$$

**Tabelle 8.2.V** Zwei-Elektronen-Integrale als Funktion der Abstände der Zentren

Verschiedene Zwei-Elektronen-Integrale mit normierten  $B$ -Funktionen als Funktion des Abstandes  $X$ . Die Quadraturmethode ist LAM 90( $\rho$ ) |  $10^{-9}$ ; 30, 20;  $(10^{-4})$ 20, 16;  $(10^{-6})$ 10, 10;  $(10^{-8})$ . Vergleiche Gl. (5.2-15). Hier wird  $\rho$  gemäß Gl. (8.2-1) berechnet.

X	(1)	(2)	(3)
0.5	-0.3038042661D-05	0.3028223907D-05	-0.4063845857D-05
1.0	-0.8239444262D-04	0.3373337166D-04	-0.4104249215D-06
1.5	-0.3993967539D-03	0.2139495954D-03	-0.6295218462D-06
2.0	-0.9829904170D-03	0.6521069087D-03	-0.4381058728D-05
2.5	-0.1687890117D-02	0.1312624153D-02	-0.1430983377D-04
3.0	-0.2304718178D-02	0.2039332482D-02	-0.2754781119D-04
3.5	-0.2674271834D-02	0.2653820871D-02	-0.3692848329D-04
4.0	-0.2736705253D-02	0.3033602564D-02	-0.3893080161D-04
4.5	-0.2521895405D-02	0.3138287759D-02	-0.3512437785D-04
5.0	-0.2112534256D-02	0.2996167292D-02	-0.2866498505D-04
5.5	-0.1606053115D-02	0.2674670393D-02	-0.2193127757D-04
6.0	-0.1088094819D-02	0.2252015913D-02	-0.1611531581D-04
6.5	-0.6197573292D-03	0.1797871633D-02	-0.1158051363D-04
7.0	-0.2355313431D-03	0.1363966951D-02	-0.8252192890D-05
7.5	0.5252747857D-04	0.9822956385D-03	-0.5892091669D-05
8.0	0.2481840566D-03	0.6677760037D-03	-0.4246959491D-05
8.5	0.3644386774D-03	0.4227484632D-03	-0.3102364146D-05
9.0	0.4182146587D-03	0.2415934622D-03	-0.2300808308D-05
9.5	0.4266868800D-03	0.1145825914D-03	-0.1733202921D-05
10.0	0.4051246178D-03	0.3066425070D-04	-0.1324693279D-05

$X$ : Abstand in atomaren Einheiten. Alle Abstände in atomaren Einheiten.

(1): Real- und Imaginärteil des Integrals

$$\hat{V}_{1,5,5,1,3,-2}^{1,1,1,2,-2}(1.0, 2.0, 3.0, 4.0; (X, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, 0.0), (2.0, 0.0, 1.4), (0.0, 1.0, 0.0))$$

(2): Das reelle Integral

$$\hat{V}_{1,5,5,1,3,-2}^{1,1,1,1,2,-2}(1.0, 2.0, 3.0, 4.0; (X, 0.0, 0.0), (X, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, 0.0), (2.0, 0.0, 1.4))$$

(3): Das reelle Integral

$$\hat{V}_{1,5,5,1,3,-2}^{1,1,1,1,1,2,-2}(1.0, 2.0, 3.0, 4.0; (X, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, 0.0), (X, 0.0, 0.0), (2.0, 0.0, 1.4))$$

**Tabelle 8.2.VI** Zwei-Elektronen-Integrale als Funktion der Abstände der Zentren

Verschiedene Zwei-Elektronen-Integrale mit normierten  $B$ -Funktionen als Funktion des Abstandes  $X$ . Die Quadraturmethode ist LRM 99( $\rho$ ) | 33, 22; ( $10^{-4}$ )22, 18; ( $10^{-6}$ )11, 11; ( $10^{-8}$ ). Vergleiche Gl. (5.2-13). Hier wird  $\rho$  gemäß Gl. (8.2-1) berechnet.

X	(1)	(2)	(3)
0.5	-0.3038036099D-05	0.3028221822D-05	-0.4063844468D-05
1.0	-0.8239445381D-04	0.3373337923D-04	-0.4104251742D-06
1.5	-0.3993968881D-03	0.2139496438D-03	-0.6295210278D-06
2.0	-0.9829904442D-03	0.6521069638D-03	-0.4381052672D-05
2.5	-0.1687890132D-02	0.1312624111D-02	-0.1430985662D-04
3.0	-0.2304718173D-02	0.2039332446D-02	-0.2754780624D-04
3.5	-0.2674271799D-02	0.2653820918D-02	-0.3692848258D-04
4.0	-0.2736705278D-02	0.3033602574D-02	-0.3893085969D-04
4.5	-0.2521895449D-02	0.3138287745D-02	-0.3512379817D-04
5.0	-0.2112534232D-02	0.2996167292D-02	-0.2866521126D-04
5.5	-0.1606053199D-02	0.2674670392D-02	-0.2193099863D-04
6.0	-0.1088094922D-02	0.2252015924D-02	-0.1611523659D-04
6.5	-0.6197573333D-03	0.1797871626D-02	-0.1158050106D-04
7.0	-0.2355313494D-03	0.1363966949D-02	-0.8251998821D-05
7.5	0.5252753862D-04	0.9822956270D-03	-0.5892219445D-05
8.0	0.2481839982D-03	0.6677760078D-03	-0.4246853919D-05
8.5	0.3644386737D-03	0.4227484617D-03	-0.3102178627D-05
9.0	0.4182146575D-03	0.2415934609D-03	-0.2300841785D-05
9.5	0.4266868478D-03	0.1145825938D-03	-0.1733117236D-05
10.0	0.4051246168D-03	0.3066425023D-04	-0.1324602780D-05

$X$ : Abstand in atomaren Einheiten. Alle Abstände in atomaren Einheiten.

(1): Real- und Imaginärteil des Integrals

$$\hat{V}_{1,5,5,1,3,-2}^{1,1,1,2,-2}(1.0, 2.0, 3.0, 4.0; (X, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, 0.0), (2.0, 0.0, 1.4), (0.0, 1.0, 0.0))$$

(2): Das reelle Integral

$$\hat{V}_{1,5,5,1,3,-2}^{1,1,1,2,-2}(1.0, 2.0, 3.0, 4.0; (X, 0.0, 0.0), (X, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, 0.0), (2.0, 0.0, 1.4))$$

(3): Das reelle Integral

$$\hat{V}_{1,5,5,1,3,-2}^{1,1,1,2,-2}(1.0, 2.0, 3.0, 4.0; (X, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, 0.0), (X, 0.0, 0.0), (2.0, 0.0, 1.4))$$



**Tabelle 8.2.VII** Zwei-Elektronen-Integrale als Funktion der Abstände der Zentren

Verschiedene Zwei-Elektronen-Integrale mit normierten  $B$ -Funktionen als Funktion des Abstandes  $X$ . Die Quadraturmethode ist LAM 90( $\rho$ ) |  $10^{-9}$ ; 30, 20;  $(10^{-4})$ 20, 16;  $(10^{-6})$ 10, 10;  $(10^{-8})$ . Vergleiche Gl. (5.2-15). Hier wird  $\rho$  gemäß Gl. (8.2-1) berechnet.

$X$	(1)		(2)	(3)
0.5	0.7168390759D-05	0.2568412101D-05	0.9536798603D-05	-0.3588327871D-04
1.0	0.8043685836D-04	0.2450764770D-04	0.1737737654D-06	-0.8720122192D-03
1.5	0.2509579336D-03	0.5735904887D-04	-0.7746932828D-05	-0.4252799214D-02
2.0	0.4777137631D-03	0.8625832446D-04	-0.1915623859D-04	-0.9066053015D-02
2.5	0.6949414659D-03	0.1030436556D-03	-0.3223064271D-04	-0.9861304102D-02
3.0	0.8526146330D-03	0.1067494783D-03	-0.3930153317D-04	-0.6286010254D-02
3.5	0.9301149816D-03	0.1004285190D-03	-0.3739548681D-04	-0.2722166435D-02
4.0	0.9313834470D-03	0.8818325901D-04	-0.3008279359D-04	-0.9024611725D-03
4.5	0.8739952552D-03	0.7354659645D-04	-0.2185597146D-04	-0.2486387206D-03
5.0	0.7795224472D-03	0.5895474144D-04	-0.1506132155D-04	-0.6007533356D-04
5.5	0.6675315450D-03	0.4579935579D-04	-0.1018728321D-04	-0.1318910111D-04
6.0	0.5529251113D-03	0.3468960384D-04	-0.6915283663D-05	-0.2694803132D-05
6.5	0.4455035296D-03	0.2573293019D-04	-0.4771111716D-05	-0.5210529489D-06
7.0	0.3506795822D-03	0.1875934001D-04	-0.3365109833D-05	-0.9648008773D-07
7.5	0.2705998374D-03	0.1347544605D-04	-0.2429981430D-05	-0.1725714449D-07
8.0	0.2052526610D-03	0.9558356965D-05	-0.1794644967D-05	-0.3001184855D-08
8.5	0.1533752550D-03	0.6706233185D-05	-0.1352873575D-05	-0.5099768381D-09
9.0	0.1131153507D-03	0.4660525338D-05	-0.1038831707D-05	-0.8499565300D-10
9.5	0.8246068187D-04	0.3211724990D-05	-0.8109923303D-06	-0.1393571490D-10
10.0	0.5949517992D-04	0.2196886544D-05	-0.6421554698D-06	-0.2253094902D-11

$X$ : Abstand in atomaren Einheiten. Alle Abstände in atomaren Einheiten.

(1): Real- und Imaginärteil des Integrals

$$\hat{V}_{1,3,3,1,0,0}^{1,0,0,1,1,0}(1.0, 2.0, 3.0, 4.0; (X, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, 0.0), (2.0, 0.0, 1.4), (0.0, 1.0, 0.0))$$

(2): Das reelle Integral

$$\hat{V}_{1,3,3,1,0,0}^{1,0,0,1,1,0}(1.0, 2.0, 3.0, 4.0; (X, 0.0, 0.0), (X, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, 0.0), (2.0, 0.0, 1.4))$$

(3): Das reelle Integral

$$\hat{V}_{1,3,3,1,0,0}^{1,0,0,1,1,0}(1.0, 2.0, 3.0, 4.0; (X, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, 0.0), (X, 0.0, 0.0), (2.0, 0.0, 1.4))$$

**Tabelle 8.2.VIII** Zwei-Elektronen-Integrale als Funktion der Abstände der Zentren

Verschiedene Zwei-Elektronen-Integrale mit normierten  $B$ -Funktionen als Funktion des Abstandes  $X$ . Die Quadraturmethode ist LRM 99( $\rho$ ) | 33, 22; ( $10^{-4}$ )22, 18; ( $10^{-6}$ )11, 11; ( $10^{-8}$ ). Vergleiche Gl. (5.2-13). Hier wird  $\rho$  gemäß Gl. (8.2-1) berechnet.

$X$	(1)		(2)	(3)
0.5	0.7168383733D-05	0.2568401895D-05	0.9536408313D-05	-0.3588324024D-04
1.0	0.8043681144D-04	0.2450762290D-04	0.1737746122D-06	-0.8720123786D-03
1.5	0.2509579064D-03	0.5735901821D-04	-0.7746930461D-05	-0.4252798574D-02
2.0	0.4777137445D-03	0.8625828731D-04	-0.1915624006D-04	-0.9066054157D-02
2.5	0.6949414542D-03	0.1030436211D-03	-0.3223064921D-04	-0.9861304415D-02
3.0	0.8526145544D-03	0.1067494522D-03	-0.3930141682D-04	-0.6286010370D-02
3.5	0.9301148776D-03	0.1004284981D-03	-0.3739551271D-04	-0.2722166760D-02
4.0	0.9313832483D-03	0.8818322619D-04	-0.3008278137D-04	-0.9024613536D-03
4.5	0.8739950251D-03	0.7354657677D-04	-0.2185600601D-04	-0.2486385744D-03
5.0	0.7795221331D-03	0.5895475601D-04	-0.1506124045D-04	-0.6007533959D-04
5.5	0.6675312811D-03	0.4579936211D-04	-0.1018737384D-04	-0.1318911274D-04
6.0	0.5529248876D-03	0.3468963075D-04	-0.6915309086D-05	-0.2694857121D-05
6.5	0.4455033729D-03	0.2573296795D-04	-0.4771118226D-05	-0.5210647540D-06
7.0	0.3506795164D-03	0.1875938227D-04	-0.3365174361D-05	-0.9648237324D-07
7.5	0.2705998360D-03	0.1347548551D-04	-0.2429905456D-05	-0.1725755186D-07
8.0	0.2052528260D-03	0.9558408803D-05	-0.1794548195D-05	-0.3001252645D-08
8.5	0.1533763500D-03	0.6706259273D-05	-0.1352907178D-05	-0.5099874355D-09
9.0	0.1131167401D-03	0.4660479110D-05	-0.1038898170D-05	-0.8499718321D-10
9.5	0.8246173829D-04	0.3211684173D-05	-0.8109290201D-06	-0.1393590786D-10
10.0	0.5949596068D-04	0.2196853617D-05	-0.6422281779D-06	-0.2253115060D-11

$X$ : Abstand in atomaren Einheiten. Alle Abstände in atomaren Einheiten.

(1): Real- und Imaginärteil des Integrals

$$\hat{V}_{1,3,3,1,0,0}^{1,0,0,1,1,0}(1.0, 2.0, 3.0, 4.0; (X, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, 0.0), (2.0, 0.0, 1.4), (0.0, 1.0, 0.0))$$

(2): Das reelle Integral

$$\hat{V}_{1,3,3,1,0,0}^{1,0,0,1,1,0}(1.0, 2.0, 3.0, 4.0; (X, 0.0, 0.0), (X, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, 0.0), (2.0, 0.0, 1.4))$$

(3): Das reelle Integral

$$\hat{V}_{1,3,3,1,0,0}^{1,0,0,1,1,0}(1.0, 2.0, 3.0, 4.0; (X, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, 0.0), (X, 0.0, 0.0), (2.0, 0.0, 1.4))$$

$\epsilon_{\text{abs}} = 10^{-9}$  a.u. in allen untersuchten Fällen erreicht wurde. Die verwendeten Laguerre-Regeln hoher Ordnung sind in Verbindung mit der empirischen Regel (8.2-1) anscheinend für diese Genauigkeitsanforderung völlig ausreichend. Die Maßgabe, bei der LAM-Methode den Abbruch der Quadratursumme aufgrund der absoluten Genauigkeit erst im zweiten  $p$ -Bereich zu gestatten, bewirkt in Verbindung mit dem gewählten Wert  $\epsilon_1 = 10^{-4}$ , daß die Resultate dieser Methode jeweils mindestens auf vier Stellen mit den genaueren Ergebnissen der LRM-Methode übereinstimmen.

Auch die Fälle stark unterschiedlicher Exponentialparameter, die in den Tabellen 8.2.I bis 8.2.IV untersucht wurden, passen in dieses Bild.

In den untersuchten Fällen wurde kein Zeichen für einen genauigkeitsbegrenzenden Einfluß von Oszillationen festgestellt.

**Tabelle 8.2.IX** Test für CLL-Verfahren

Betrachtet wird die Konvergenz der CLL-Methode für ein Zwei-Elektronen-Integral mit normierten  $B$ -Funktionen. Beim inneren Integral über  $p$  werden  $N_p$  Stützstellen einer Laguerre-Regel mit  $\rho = 1.0$  verwandt und bei einer relativen Genauigkeit von  $\epsilon = 10^{-8}$  wird diese Quadratursumme abgebrochen. Beim Integral über  $s$  werden zusammengesetzte Gauß-Legendre-Regeln der Ordnung  $N_{\ell s}$  in  $(0,0,1)$ , der Ordnung  $N_{ms}$  in  $(0,1,0,9)$  und der Ordnung  $N_{us}$  in  $(0,9,1,0)$  zusammengesetzt. Die entsprechenden Ordnungen im Integral über  $t$  sind  $N_{\ell t}$ ,  $N_{mt}$  und  $N_{ut}$ . Die Gesamtzahl  $N_G$  der Berechnungen des innersten Integranden und die CPU-Zeit (sec) in Sekunden sind angegeben. Zeilen mit  $N_{ms} = -1$  sind Vergleichswerte, die mit Gauß-Legendre-Regeln der Ordnung 50 im Intervall  $(0,0,1,0)$  für die Integration über  $s$  und  $t$  berechnet wurden.

$N_p$	$N_{\ell s}$	$N_{ms}$	$N_{us}$	$N_{\ell t}$	$N_{mt}$	$N_{ut}$	Integral*	$N_G$	sec
90	50	-1	-1	50	-1	-1	0.372430568D-04	63412	21
90	13	13	10	15	14	7	0.372430567D-04	33677	11
90	11	11	8	13	12	5	0.372430585D-04	23132	8
90	9	9	6	11	10	3	0.372431311D-04	14581	5
90	7	7	4	9	8	1	0.372443829D-04	7987	3
99	50	-1	-1	50	-1	-1	0.372430568D-04	66354	22
99	13	13	10	15	14	7	0.372430567D-04	35260	12
99	11	11	8	13	12	5	0.372430584D-04	24173	8
99	9	9	6	11	10	3	0.372431312D-04	15237	5
99	7	7	4	9	8	1	0.372443826D-04	8372	3

\* Das reelle Integral

$$\widehat{V}_{3,0,0,2,2,-2}^{1,1,-1,2,0,0}(1.2, 2.0, 1.2, 6.0; (1.0, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, 1.0), (0.0, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, -1.0)).$$

Division durch  $0.10912205898508 \cdot 10^7$  liefert

$$V_{3,0,0,2,2,-2}^{1,1,-1,2,0,0}(1.2, 2.0, 1.2, 6.0; (1.0, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, 1.0), (0.0, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, -1.0)).$$

Tabelle 8.2.X Test für modifiziertes LRM-Verfahren

Betrachtet wird die Konvergenz der modifizierten LRM-Methode mit  $\tau = 0.9$  für ein Zwei-Elektronen-Integral mit normierten  $B$ -Funktionen. Die Quadraturmethode ist LRM  $N_p(1.0) | H_1, L_1; (10^{-4})H_2, L_2; (10^{-6})H_3, L_3; (10^{-8})$ . Vgl. Gl. (5.2-13). Die Gesamtzahl  $N_G$  der Berechnungen des innersten Integranden und die CPU-Zeit (sec) in Sekunden sind angegeben.

$N_p$	$H_1$	$H_2$	$H_3$	$L_1$	$L_2$	$L_3$	Integral*	$N_G$	sec
90	50	50	50	25	25	25	0.372430567D-04	55000	20
90	36	24	12	24	16	8	0.372430561D-04	24048	9
90	30	20	10	20	13	6	0.372430546D-04	16620	6
90	24	16	8	16	10	5	0.372430569D-04	10608	4
90	18	12	6	12	8	4	0.372431850D-04	6012	2
99	50	50	50	25	25	25	0.372430568D-04	57500	21
99	36	24	12	24	16	8	0.372430562D-04	25344	9
99	30	20	10	20	13	6	0.372430548D-04	17520	6
99	24	16	8	16	10	5	0.372430569D-04	11184	4
99	18	12	6	12	8	4	0.372431836D-04	6336	2

\* Das reelle Integral

$$\hat{V}_{3,0,0,2,2,-2}^{1,1,-1,2,0,0}(1.2, 2.0, 1.2, 6.0; (1.0, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, 1.0), (0.0, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, -1.0)).$$

Division durch  $0.10912205898508 \cdot 10^7$  liefert

$$V_{3,0,0,2,2,-2}^{1,1,-1,2,0,0}(1.2, 2.0, 1.2, 6.0; (1.0, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, 1.0), (0.0, 0.0, 0.0), (0.0, 0.0, -1.0)).$$

In den Tabellen 8.2.IX und 8.2.X werden Testergebnisse für ein Zwei-Elektronen-Integral präsentiert, die mit der CLL-Methode und der modifizierten LRM-Methode gewonnen wurden. Dieses Integral wurde schon früher untersucht (Grotendorst und Steinborn 1988, S. 3874, Tabelle VI, 3. Integral).

In Tabelle 8.2.IX wird gezeigt, daß in diesem Falle die zusammengesetzten Gauß-Legendre-Quadraturen relativ langsam konvergieren. Das ist zurückzuführen auf  $\rho_4/\rho_3 = 5$ . Diese beiden Exponentialparameter unterscheiden sich also stark. Als Referenz ist jeweils ein Wert angegeben, bei dem die  $s$ - und  $t$ -Integrale jeweils mit einer nicht zusammengesetzten Gauß-Legendre-Quadratur hoher Ordnung berechnet wurden. Außerdem stellt sich heraus, daß eine Laguerre-Quadratur zu  $\rho = 1$  mit 90 Stützstellen in diesem Fall völlig ausreicht, wie der Vergleich mit den Daten für  $N_p = 99$  belegt. Beim dritten angegebenen Wert besteht das Quadraturgitter für die zweidimensionale Parameterintegration aus  $30 \cdot 30 = 900$  Punkten. Teilt man die Zahl von 23132 Auswertungen durch diese Zahl von Stützstellen, so erhält, daß effektiv aufgrund des Abbruchs der Quadratursumme von den 90 Knoten der Laguerre-Regel im Schnitt nur etwa 26 verwendet werden.

In Tabelle 8.2.X gilt bezüglich der Konvergenz der Gauß-Laguerre-Quadratur die gleiche Aussage. Es ist allerdings festzustellen, daß das modifizierte LRM-Verfahren mit  $\tau = 0.9$  etwa doppelt so schnell konvergiert wie das CLL-Verfahren. Dieses Ergebnis ist ganz analog zu den Ergebnissen in Kapitel 7. Es ist typisch für den Fall stark unterschiedlicher Exponentialparameter. Bei Exponentialparametern ähnlicher Größenordnung liefert das CLL-Verfahren völlig ausreichende Ergebnisse. In diesem Falle schneiden die auf Möbius-Transformationen beruhenden Verfahren ähnlich ab wie das CLL-Verfahren.

In den Tabellen 8.2.IX und 8.2.X ist auch der Zeitbedarf in Sekunden je Integral angegeben. Es zeigt sich, daß dieser Zeitbedarf im wesentlichen zur Zahl  $N_G$  der Auswertungen des innersten Integranden proportional ist. Der Zeitbedarf ist normalerweise für höhere Drehimpulsquantenzahlen aufgrund der vielen geschachtelten Summen höher, für kleine Drehimpulsquantenzahlen niedriger. Selbst im skalaren Fall liegt er allerdings im Sekundenbereich. Diese Zeitangaben beziehen sich selbstverständlich auf den verwendeten Computer<sup>2</sup>.

Der relativ hohe Zeitbedarf wird verständlich, wenn man sich überlegt, wie viele Überlappungsintegrale mit gleichen Exponentialparametern man zu berechnen hat. Abgesehen von den inneren Summen ist deren Zahl hauptsächlich abhängig von der Zahl der Knoten des dreidimensionalen Quadraturgitters. Die Exponentialparameter dieser Überlappungsintegrale hängen entweder nur von  $p$  und  $s$  oder nur von  $p$  und  $t$  ab. Dementsprechend braucht man nur  $n_p \times (n_s + n_t)$  Stützstellen zu berücksichtigen. Hier sind  $n_p$ ,  $n_s$  bzw.  $n_t$  die Zahlen der effektiv verwendeten Knoten im  $p$ -,  $s$ - bzw.  $t$ -Quadraturgitter. Für  $n_p = n_s = n_t = 25$  kommt man auf 1250 Stützstellen. Die Zahl zu berechnender Überlappungsintegrale ist für nichtskalare Fälle aufgrund der inneren Summen noch erheblich höher. Setzt man aufgrund der Ergebnisse von Abschnitt 4 den Zeitbedarf für Überlappungsintegrale größenordnungsmäßig auf eine Millisekunde an, so kommt man schon aufgrund der Zahl der effektiven Stützstellen für die Auswertung der Zwei-Elektronen-Integrale in den Sekundenbereich.

Die auf Möbius-Transformationen basierenden Quadraturverfahren sind also tatsächlich für einen weiten Bereich von Exponentialparametern, Quantenzahlen und Geometrien in der Lage, verlässliche Näherungswerte für Zwei-Elektronen-Integrale mit  $B$ -Funktionen zu liefern.

<sup>2</sup> COMPAREX 8/85 des Rechenzentrums der Universität Regensburg unter VM/SP Release 5.

## 9. Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden analytische Darstellungen und numerische Verfahren zur Berechnung der im Rahmen von nicht-relativistischen LCAO-MO-SCF-Rechnungen auftretenden Molekülintegrale für eine spezielle Klasse exponentialartiger Funktionen untersucht. Bei den Funktionen handelt es sich um die sogenannten  $B$ -Funktionen, die durch eine besonders einfache Fourier-Transformierte und eine sehr einfache Laplace-Darstellung ausgezeichnet sind. Damit sind  $B$ -Funktionen unter den exponentialartigen Funktionen prädestiniert für die Anwendung der Fourier-Transformationsmethode. Der skalare Anteil der  $B$ -Funktionen ist im wesentlichen durch eine reduzierte Bessel-Funktion gegeben.

Bei diesen Untersuchungen werden Integraltransformationmethoden zugrundegelegt. Dazu gehören die bereits genannte Fourier-Transformationsmethode und die Bessel-Transformationsmethode, die auf einer neuentdeckten, eindimensionalen Integraldarstellung für das Produkt zweier beliebiger reduzierter Bessel-Funktionen beruht, aus der eindimensionale Integraldarstellungen für zweizentrig Dichten zweier  $B$ -Funktionen hergeleitet werden. Diese zweizentrig Dichten und ihre Fourier-Transformierten kann man aber als wesentlichen Baustein von mehrzentrigen Molekülintegralen mit  $B$ -Funktionen auffassen. Die Verwendung dieser Transformationsmethoden erlaubt folgerichtig die Herleitung einer Reihe von neuen Darstellungen für Molekülintegrale mit  $B$ -Funktionen.

Numerisch werden vor allem Integraldarstellungen für Molekülintegrale mit  $B$ -Funktionen untersucht, die man mit der Fourier-Transformationsmethode herleiten kann. Für die numerische Auswertung dieser Integraldarstellungen werden neue Quadraturverfahren eingeführt. Besondere Berücksichtigung dabei findet der Fall stark unterschiedlicher Exponentialparameter, für den herkömmliche Methoden Schwierigkeiten haben. Durch eingehende Analyse wird als Grund dieser Schwierigkeiten das Auftreten von bestimmten Gewichtsfunktionen festgestellt. Diese Gewichtsfunktionen verursachen scharfe Spitzen, die die numerische Quadratur stark erschweren. Dieses Problem wird gelöst mit Hilfe von speziellen Koordinatentransformationen, den Möbius-Transformationen, und den darauf aufbauenden, neuen Quadraturverfahren.

Nach der Einleitung in Abschnitt 1 werden im Abschnitt 2 wichtige Definitionen und Bezeichnungen zusammengestellt, die für spätere Abschnitte als Referenz dienen.

In Abschnitt 3 werden allgemeine Eigenschaften von reduzierten Bessel-Funktionen, Produkten von reduzierten Bessel-Funktionen,  $B$ -Funktionen und Produkten von  $B$ -Funktionen dargestellt.

Ein Großteil der Resultate über reduzierte Bessel-Funktionen ist bekannt, die meisten Resultate über Produkte von reduzierten Bessel-Funktionen sind neu. Insbesondere die zweite Form (3.2-30) des Multiplikationstheorems sowie die Darstellung (3.2-21) der höheren Ab-

leitungen der reduzierten Bessel-Funktionen als Linearkombination von reduzierten Bessel-Funktionen stellen bisher unbekannte Eigenschaften dar.

Bei den Produkten von reduzierten Bessel-Funktionen ist besonders wichtig die für das Verständnis der Bessel-Transformationsmethode grundlegende, eindimensionale Integraldarstellung (3.3-24). Hier wird das Produkt zweier reduzierter Bessel-Funktionen als Integral über reduzierte Bessel-Funktionen mit einem Wurzelargument geschrieben. Für zweizentrigre Produkte skalarer, exponentialartiger Funktionen ergibt sich als unmittelbare Konsequenz die Integraldarstellung (3.3-28). Sie erlaubt es, diese Produkte als Integral über Funktionen zu schreiben, die ihr Zentrum an Punkten auf der Verbindungslinie der beiden ursprünglichen Zentren haben.

Analog sind die meisten Ergebnisse über  $B$ -Funktionen nicht neu, dagegen waren fast alle Darstellungen für ein- und zweizentrigre Produkte dieser Funktionen vorher unbekannt. Wichtig ist hier von einem grundlegenden Standpunkt betrachtet der Abschnitt 3.4.2 über Approximationseigenschaften der  $B$ -Funktionen. Hier schließen wir uns eng an bekannte Arbeiten an (Klahn und Bingel 1977b; Weniger 1982). In diesem Abschnitt wird herausgestellt, daß man  $B$ -Funktionen als Basissatz verwenden kann, für den das Ritz'sche Variationsverfahren im Rahmen der LCAO-SCF-Methode und nachfolgende CI-Verfahren konvergieren. Letzlich ist das darin begründet, daß man die  $B$ -Funktionen als eine Basis im Raum der exponentialartigen Funktionen auffassen kann. Damit hängt zusammen, daß man –wie in Abschnitt 3.4.9 dargelegt– andere übliche, exponentialartige Funktionen durch endliche Linearkombinationen von  $B$ -Funktionen ausdrücken kann und umgekehrt.

In Abschnitt 3.5 werden ein- und zweizentrigre Produkte zweier  $B$ -Funktionen behandelt. Bei den einzentrigren Produkten gelingt es, diese als mehrfache, endliche Summe von  $B$ -Funktionen zu schreiben. Es stellt sich heraus, daß man dabei mit einer Summe weniger auskommt, als es bei einer vorher bekannten Darstellung nötig schien. Bei den zweizentrigren Produkten ergeben sich als unmittelbare Folge der Darstellung (3.3-28) verschiedene Formen einer eindimensionalen Integraldarstellung über einzentrigre Funktionen. Es handelt sich dabei um die ersten eindimensionalen Integraldarstellungen für zweizentrigre Produkte zweier  $B$ -Funktionen im Ortsraum. Bisher war nur die Integraldarstellung von Trivedi und Steinborn für die Fourier-Transformierte einer zweizentrigren Dichte von  $B$ -Funktionen bekannt.

In Abschnitt 4 werden die Methoden dargestellt, mit denen die analytischen Resultate dieser Arbeit gewonnen wurden. Es handelt sich um Integraltransformationmethoden. Der Blick geht dabei auf die grundlegenden Strukturen, nicht auf Details, die späteren Abschnitten vorbehalten bleiben. Dies liefert die Möglichkeit, die numerische Komplexität der mit den Integraltransformationmethoden gewonnenen Integraldarstellungen unabhängig von der jeweiligen Implementierung zu bewerten. Kriterien für diese Bewertung werden

angegeben.

Mit der Laplace-Transformationsmethode, die auf der Laplace-Darstellung (3.4-49) der  $B$ -Funktionen als Integral über Gauß-Funktionen beruht, kann man die Molekülintegrale mit  $B$ -Funktionen als mehrdimensionale Integrale über Molekülintegrale mit Gauß-Funktionen schreiben. Einfache Abschätzungen zeigen, daß diese Methode zumindest ohne analytische Vereinfachungen vor allem für Zwei-Elektronen-Integrale sehr aufwendig ist, da sich dann vierdimensionale Integraldarstellungen ergeben.

Die zweite untersuchte Integraltransformationmethode ist die Bessel-Transformationsmethode. Indem man jeweils Produkte von  $B$ -Funktionen als eindimensionales Integral einzentriger Funktionen schreibt, kann man für Ein-Elektron-Integrale eindimensionale, für Zwei-Elektronen-Integrale zunächst zweidimensionale Integraldarstellungen für die Molekülintegrale mit  $B$ -Funktionen angeben. Diese enthalten im Integranden wiederum Molekülintegrale, die aber geringere Zentrenzahl aufweisen. Bei den Zwei-Elektronen-Integralen kann man diese einfacheren Molekülintegrale auf ein weiteres, wiederum eindimensionales Integral über spezielle Funktionen zurückführen. Man erhält dann eine explizit dreidimensionale Integraldarstellung für Zwei-Elektronen-Integrale mit  $B$ -Funktionen.

Die dritte Integraltransformationmethode ist die Fourier-Transformationsmethode. Es wird gezeigt, wie man mit Hilfe der Fourier-Darstellung des Coulomb-Potentials und einer eindimensionalen Integraldarstellung für die Fourier-Transformierte einer Dichte zweier Basisfunktionen zweidimensionale Integraldarstellungen für Kernanziehungsintegrale und dreidimensionale Integraldarstellungen für Zwei-Elektronen-Integrale mit  $B$ -Funktionen gewinnen kann. Diese Integraldarstellungen enthalten oszillierende Bestandteile im Radialintegral über  $p$ , die für die numerische Quadratur relevant sind.

Bei der Bewertung der numerischen Komplexität wird festgestellt, daß vor allem die dreidimensionalen Integraldarstellungen für vierzentrige Zwei-Elektronen-Integrale große Berechnungszeiten aufweisen müssen. Die Anzahl dieser Zwei-Elektronen-Integrale wächst aber mit der Anzahl  $N$  der Basis-Funktionen wie  $N^4$ .

Zur Lösung dieses Problems wird ein Algorithmus vorgeschlagen, der auf der gleichzeitigen, numerischen Quadratur aller bzw. möglichst vieler Zwei-Elektronen-Integrale beruht. Dabei ist es möglich, an jedem Punkt des Quadraturgitters unabhängig von den anderen Punkten des Quadraturgitters Informationen abzuspeichern, die bei der Berechnung aller Zwei-Elektronen-Integrale gebraucht wird. Diese Unabhängigkeit der Gitterpunkte voneinander bedeutet, daß dieser Algorithmus gut für parallel arbeitende Prozessoren geeignet ist. Die Abhängigkeit der rechenintensiven Schritte von der Anzahl der Basisfunktionen beträgt bei diesem Algorithmus nur noch  $N^2$ .

In Abschnitt 5 werden numerische Quadraturverfahren bei Molekülintegralen mit  $B$ -Funk-



tionen behandelt. Dabei geht es zunächst um Methoden, die gut geeignet sind für die eindimensionale Quadratur von Integranden mit scharfen Spitzen an einem Rande des Integrationsintervalles. Diese Spitzen kann man durch Koordinatentransformationen verbreitern und dadurch der numerischen Quadratur mit Standardverfahren leichter zugänglich machen. Anders ausgedrückt kann man durch die Koordinatentransformation die Quadraturgitter von Standardverfahren so verzerren, daß genügend Stützstellen in die Region der scharfen Spitze gebracht werden. Man erhält so neue Quadraturverfahren. Zu diesem Zwecke werden Möbius-Transformationen verwendet, die von einem Parameter abhängen. Durch geschickte Wahl des Parameters kann man die neuen Quadraturverfahren dem Verlauf des Integranden, also der Position der Spitze, anpassen. Regeln für die Wahl des Parameters werden diskutiert und numerische Testergebnisse vorgestellt.

Sodann werden Verfahren auf der Grundlage von Laguerre-Regeln vorgestellt, die für die Radialintegrale über  $p$  bei den mittels der Fourier-Transformationsmethode gewonnenen Integraldarstellungen geeignet sind. Es wird gezeigt, wie man durch den Abbruch der Quadratursumme Auswertungen des Integranden einsparen kann. Ist der Integrand selbst ein Integral, so reichen zu dessen Berechnung für große Werte von  $p$  Quadraturregeln mit weniger Knoten aus. Dies erlaubt zusätzliche Einsparungen an Auswertungen des Integranden.

Es wird diskutiert, wie man die Verfahren auf der Grundlage von Laguerre-Regeln mit den auf Möbius-Transformationen beruhenden Quadraturverfahren kombinieren kann, um die mit der Fourier-Transformationsmethode gewonnenen Integraldarstellungen auszuwerten. Man erhält mehrere Methoden, nämlich die sogenannte LRM-Methode, die verwandte LAM-Methode und die ML-Methode. Außerdem wird die CLL-Methode beschrieben, die auf einer zusammengesetzten Gauß-Legendre-Quadratur für die Parameterintegrale beruht und in früheren Arbeiten verwandt wurde.

In Abschnitt 6 werden bestimmte Ein-Elektron-Integrale bei  $B$ -Funktionen behandelt. Es geht hier um die Fourier-Transformierte eines Produktes zweier  $B$ -Funktionen, um Überlappungsintegrale und verwandte Integrale.

Es wird zunächst eine sehr einfache Herleitung der eindimensionalen Integraldarstellung von Trivedi und Steinborn für die Fourier-Transformierte eines Produktes zweier  $B$ -Funktionen vorgestellt. Dann wird eine Darstellung dieses Molekülintegrals durch eine unendliche Reihe besprochen. Im Anschluß wird eine neue Integraldarstellung für die Fourier-Transformierte einer Dichte zweier  $B$ -Funktionen hergeleitet. Dabei geht man aus von der für die Bessel-Transformationsmethode grundlegenden Darstellung eines Produktes von  $B$ -Funktionen durch ein eindimensionales Integral. Im Anschluß werden Darstellungen für die Fourier-Transformierte eines einzentrigen Produktes behandelt.

Hinsichtlich der Überlappungsintegrale werden zunächst Darstellungen für den einzentri-

gen Fall zusammengestellt. Darstellungen für den zweizentrigen Fall werden im Anschluß behandelt. Neben einer Reihe von bekannten Darstellungen werden hier eine neue Darstellung des Überlappungsintegrals mit gleichen Exponentialparametern sowie eine bisher unbekannte eindimensionale Integraldarstellung für den Fall verschiedener Exponentialparameter hergeleitet.

Eng verwandt mit den Überlappungsintegralen und durch sie darstellbar sind im Falle von  $B$ -Funktionen die Matrixelemente der kinetischen Energie sowie sphärische Momente von Produkten zweier  $B$ -Funktionen, für die im Anschluß analytische Darstellungen angegeben werden.

In Abschnitt 6.4 werden numerische Methoden zur Berechnung von Überlappungsintegralen untersucht und Ergebnisse verschiedener Verfahren miteinander verglichen. Es stellt sich heraus, daß die numerische Quadratur einer bekannten, eindimensionalen Integraldarstellung mittels auf Möbius-Transformationen beruhenden Quadraturverfahren eine sehr verlässliche und auch effiziente Berechnungsmethode ist. Dies gilt sowohl für Exponentialparameter ähnlicher wie auch stark unterschiedlicher Größenordnung. Verfahren auf der Grundlage unendlicher Reihen sind vor allem für kleine Unterschiede der Exponentialparameter nützlich, selbst bei Beschleunigung durch den Epsilon-Algorithmus. Die endliche Jacobi-Polynom-Darstellung ist aufgrund inhärenter Instabilitäten dagegen nur für große Unterschiede der Exponentialparameter brauchbar, dann allerdings sehr effizient.

In Abschnitt 6.5 werden ähnlich gute Resultate für die numerische Quadratur der Integraldarstellung von Trivedi und Steinborn erzielt, wenn man auch hier Möbius-Verfahren verwendet. Es zeigt sich, daß man auf diese Weise sehr viel effizienter die Fourier-Transformierte eines Produktes von  $B$ -Funktionen berechnen kann als mit automatischen Verfahren, die aufgrund der oszillatorischen Natur des Integranden früher nötig schienen.

In Abschnitt 7 werden Kernanziehungsintegrale mit  $B$ -Funktionen behandelt. Zunächst werden analytische Darstellungen angegeben. Es wird nach der Zahl der Zentren unterschieden. Für zweizentrigte Integrale werden neben bekannten einige neue Darstellungen angegeben. Für den allgemeinen, dreizentrigten Fall werden die Eigenschaften einer bekannten zweidimensionalen Integraldarstellung diskutiert. Eine bisher unbekannte, aber numerisch bedeutsame Vereinfachung dieser Darstellung wird mit Hilfe einer Koordinatentransformation im Falle gleicher Exponentialparameter durchgeführt. Außerdem werden mit der Fourier-Transformationsmethode drei weitere zweidimensionale Integraldarstellungen hergeleitet. Dabei tauchen in den jeweiligen Integranden stets Oszillationen aufgrund von sphärischen Bessel-Funktionen auf. Eine der Integraldarstellungen enthält ferner im Integranden Coulomb-Integrale mit gleichen Exponentialparametern, eine andere Überlappungsintegrale mit verschiedenen Exponentialparametern, die dritte eine Summe von  $B$ -

Funktionen recht einfacher Struktur. Schließlich wird mit der Bessel-Transformationsmethode eine eindimensionale Integraldarstellung für das allgemeine Kernanziehungsintegral mit  $B$ -Funktionen hergeleitet. Der Integrand enthält bestimmte Hilfsfunktionen, die sogenannten Sigma-Funktionen, die relativ einfach zu berechnen sind.

Im sich anschließenden numerischen Teil dieses Abschnitts werden aufbauend auf den Ergebnissen von Abschnitt 5 Quadraturverfahren beschrieben, die für die bekannte, zweidimensionale Integraldarstellung (7.1-34) verwendet werden können. Hier zeigt ein Vergleich verschiedener Verfahren, daß im für die CLL-Methode schwierigen Fall stark unterschiedlicher Exponentialparameter die ML- und LRM-Methode etwa zweimal schneller konvergieren als die CLL-Methode. Mit der LAM-Methode kann man zusätzlich Auswertungen des Integranden gegenüber der LRM-Methode einsparen, wenn man nur an Ergebnissen einer bestimmten absoluten Genauigkeit interessiert ist. Es wurde außerdem die Tatsache festgestellt, daß für große Abstände des Zentrums des Coulomb-Potentials von den Zentren der beiden  $B$ -Funktionen die Oszillationen im  $p$ -Integral aufgrund der sphärischen Bessel-Funktionen die Konvergenz der Laguerre-Regeln extrem langsam machen.

In Abschnitt 8 werden Zwei-Elektronen-Integrale mit  $B$ -Funktionen behandelt. In einem analytischen Teil werden zunächst Darstellungen für Coulomb-Integrale und dann für allgemeine Zwei-Elektronen-Integrale angegeben.

Im Falle der Coulomb-Integrale werden zunächst eine ganze Reihe bekannter Darstellungen aufgeführt. Im Rahmen der Fourier-Transformationsmethode werden dann ein Multiplikationstheorem und unter Verwendung der verallgemeinerten Feynman-Identität zwei neue, endliche Darstellungen für Coulomb-Integrale mit gleichen Exponentialparametern hergeleitet. Für Coulomb-Integrale mit verschiedenen Exponentialparametern ergeben sich aus der Fourier-Darstellung unter Verwendung der verallgemeinerten Feynman-Identität drei eindimensionale Integraldarstellungen, die ebenfalls bisher unbekannt waren.

Im Anschluß werden einige allgemeine Eigenschaften der Zwei-Elektronen-Integrale mit  $B$ -Funktionen diskutiert. Es wird die mittels der Fourier-Transformationsmethode folgende, dreidimensionale Integraldarstellung (8.1-25) für das allgemeine, vierzentrige Zwei-Elektronen-Integral in einer kompakten Schreibweise angeführt und ihre auch für die numerische Auswertung wichtigen Eigenschaften beschrieben.

Dann wird mit Hilfe der Bessel-Transformationsmethode eine dreidimensionale Integraldarstellung für das allgemeine Zwei-Elektronen-Integral mit  $B$ -Funktionen hergeleitet. Der Integrand dieser Integraldarstellung ist etwas komplizierter als der Integrand der Integraldarstellung, die mit der Fourier-Transformationsmethode hergeleitet werden kann. Dafür hat er allerdings den Vorteil, keine oszillierenden Bestandteile zu enthalten.

Im numerischen Teil des Abschnitts 8 werden die in Abschnitt 5 eingeführten Quadratur-

methoden auf die Integraldarstellung (8.1-25) angewandt. Aufgrund der angeführten Ergebnisse kann man den Schluß ziehen, daß die auf Möbius-Verfahren basierenden LAM- und LRM-Methoden zumindest in den untersuchten Fällen in der Lage sind, Zwei-Elektronen-Integrale mit  $B$ -Funktionen auch im Falle stark unterschiedlicher Exponentialparameter verläßlich zu berechnen. Anzeichen von die Genauigkeit begrenzenden Einflüssen von Oszillationen sind in den betrachteten Beispielen nicht vorhanden. An einem typischen Beispiel zeigt sich, daß im Fall starker Unterschiede der Exponentialparameter die LRM-Methode etwa zweimal schneller konvergiert als die CLL-Methode, die auf zusammengesetzten Gauß-Regeln basiert.

In Anhang A werden bestimmte technische Einzelheiten über reduzierte Bessel-Funktionen zusammengestellt.

In Anhang B werden Fakten über Kugelflächenfunktionen, Gaunt-Koeffizienten, Kugel-Funktionen und den sphärischen Tensorgradienten zusammengestellt. Es werden Details der Abspeicherung von Gaunt-Koeffizienten angegeben.

In Anhang C werden Details zur Berechnung und Abspeicherung einiger oft verwendeter Funktionen und Hilfsgrößen zusammengestellt.

In Anhang D werden einige –allerdings ziemlich komplizierte– Rekursionsbeziehungen für zweizentrig Produkte von  $B$ -Funktionen und Integrale, die diese Dichten enthalten, hergeleitet.

In Anhang E wird gezeigt, wie man aus Gewichten und Abszissen der Gauß-Laguerre-Regel zur Gewichtsfunktion  $x^\alpha e^{-x}$  auf dem Intervall  $(0, \infty)$  sehr leicht die Abszissen und Gewichte der Gauß-Laguerre-Regel zur Gewichtsfunktion  $p^\alpha e^{-p^2}$  auf dem gleichen Intervall berechnen kann.

In Anhang F wird gezeigt, daß die Regel  $W''$  zur Wahl des Parameters der Möbius-Transformationen auf ein kubisches Polynom führt, wenn man die Regel auf die Gewichtsfunktion (5.1-2) anwendet.

In Anhang G schließlich werden Eigenschaften der sogenannten Sigma-Funktionen hergeleitet und zusammengestellt. Diese Funktionen kann man als relativ gut berechenbare Hilfsfunktionen ansehen. Viele der Darstellungen, die mit der Bessel-Transformationsmethode gewonnen wurden, enthalten diese Funktionen.

Aus Platzgründen wird auf den Abdruck der in dieser Arbeit verwendeten Programme verzichtet. Diese Programme sind hinterlegt bei Professor Dr. E. O. Steinborn, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Regensburg.

## Anhang A

### Einige Details über reduzierte Bessel-Funktionen

#### A.1. Ein Satz über die Ableitungen reduzierter Bessel-Funktionen

**Satz:**

Ist  $n \in \mathbb{N}_0$ , so gilt für die  $m$ -te Ableitung einer reduzierten Bessel-Funktion die Beziehung

$$\widehat{k}_{n+1/2}^{(m)}(z) = (-1)^m \sum_{j=0}^n \frac{(-2)^j (-M/2)_j (-n)_j}{j!} \widehat{k}_{n-j+1/2}(z). \quad (\text{A.1-1})$$

Für gerades  $m$  verschwinden aufgrund der beiden Pochhammer-Symbole alle Terme der Summe mit  $j > \min(m/2, n)$ .

**Beweis:**

Der Beweis der Formel erfolgt durch vollständige Induktion nach  $m$  in Zweierschritten:

Für  $m = 0$  ist die Beziehung offensichtlich erfüllt. Für  $m = 1$  gilt zunächst

$$\widehat{k}_{n+1/2}'(z) = -z \widehat{k}_{n-1/2}(z) = - \sum_{j \geq 0} 2^j \binom{1/2}{j} (-n)_j \widehat{k}_{n-j+1/2}(z) \quad (\text{A.1-2})$$

aufgrund vom Gln. (3.2-33), (3.2-15b). Wegen (vgl. MOS, S. 4)

$$2^j \binom{1/2}{j} = 2^j \frac{(-1)^j (-1/2)_j}{j!} \quad (\text{A.1-3})$$

ist die Behauptung also auch für  $m = 1$  wahr. Zu zeigen reicht jetzt: Ist die Behauptung für  $m = M$  wahr, so ist sie auch für  $m = M + 2$  erfüllt. Dazu überlegt man sich zunächst mittels Gl. (3.2-3a) und Gl. (3.2-10b) die Gültigkeit von

$$\widehat{k}_{n+1/2}''(z) = - \left( z \widehat{k}_{n-1/2}(z) \right)' = - \widehat{k}_{n-1/2}(z) + z^2 \widehat{k}_{n-3/2}(z) = \widehat{k}_{n+1/2}(z) - 2n \widehat{k}_{n-1/2}(z). \quad (\text{A.1-4})$$

Ist demnach die Behauptung für  $m = M$  erfüllt, so folgt

$$\begin{aligned} \widehat{k}_{n+1/2}^{(M+2)}(z) &= (-1)^M \sum_{j=0}^n \frac{(-2)^j (-M/2)_j (-n)_j}{j!} \left[ \widehat{k}_{n-j+1/2}(z) - 2(n-j) \widehat{k}_{n-j-1/2}(z) \right] \\ &= (-1)^{M+2} \sum_{j=0}^n \frac{(-2)^j (-M/2)_j (-n)_j}{j!} \widehat{k}_{n-j+1/2}(z) \\ &\quad + (-1)^{M+2} \sum_{j=1}^{n+1} \frac{(-2)^{j-1} j (-M/2)_{j-1} (-n)_{j-1}}{j!} 2(-n+j-1) \widehat{k}_{n-j+1/2}(z). \end{aligned} \quad (\text{A.1-5})$$

Wegen

$$(-M/2)_j - j(-M/2)_{j-1} = (-M/2)_{j-1} (-M/2 + j - 1 - j) = (-(M+2)/2)_j \quad (\text{A.1-6})$$

und

$$(-n)_{j-1}(-n+j-1) = (-n)_j \quad (\text{A.1-7})$$

folgt daraus, daß die Behauptung auch für  $m = M + 2$  gültig ist.

Der letzte Teil des Satzes folgt aus dem Verschwinden des Pochhammer-Symbols  $(-m/2)_j$  für  $j > m/2$  für gerades  $m$ .

Damit endet der Beweis.  $\square$

## A.2. Einige Eigenschaften von $\kappa$ -Funktionen

In diesem Abschnitt werden einige Eigenschaften von  $\kappa$ -Funktionen

$$\kappa_\nu(A, \alpha; \mathbf{r}) = \widehat{k}_\nu \left( (A^2 + \alpha^2 r^2)^{1/2} \right) \quad (\text{A.2-8})$$

zusammengestellt.

Die  $\kappa$ -Funktionen können geradzahlige Potenzen von  $r$  absorbieren. Es gilt

$$(\alpha r)^{2n} \kappa_\nu(A, \alpha; \mathbf{r}) = \sum_{j=0}^n (-1)^j \binom{n}{j} A^{2n-2j} \sum_{k=0}^j 2^k \binom{j}{k} (-\nu-j)_k \kappa_{\nu+2j-k}(A, \alpha; \mathbf{r}). \quad (\text{A.2-9})$$

Um das einzusehen, braucht man die Beziehung

$$z^{2n} \widehat{k}_\nu(z) = \sum_{j=0}^n 2^j \binom{n}{j} (-\nu-n)_j \widehat{k}_{\nu+2n-j}(z). \quad (\text{A.2-10})$$

Verwendet man diese Beziehung, so kann man zum Beweis der Relation (A.2-9) die Substitution  $z^2 = A^2 + \alpha^2 r^2$  machen und braucht dann nur noch das Binomialtheorem zu verwenden:

$$\begin{aligned} (z^2 - A^2)^n \widehat{k}_\nu(z) &= \sum_{j=0}^n (-1)^j \binom{n}{j} A^{2n-2j} z^{2j} \widehat{k}_\nu(z) \\ &= \sum_{j=0}^n (-1)^j \binom{n}{j} A^{2n-2j} \sum_{k=0}^j 2^k \binom{j}{k} (-\nu-j)_k \widehat{k}_{\nu+2j-k}(z). \end{aligned} \quad (\text{A.2-11})$$

Damit braucht nur noch Gleichung (A.2-10) gezeigt zu werden. Man kann jeweils einen Faktor  $z^2$  mittels der Rekursion (3.2-8a) absorbieren. Dieser Prozess kann  $n$ -fach iteriert werden. Man kann also in jedem Falle schreiben

$$z^{2n} \widehat{k}_\nu(z) = \sum_{j=0}^n c_j^n \widehat{k}_{\nu+n+j}(z) = \sum_{j=0}^n c_{n-j}^n \widehat{k}_{\nu+2n-j}(z) \quad (\text{A.2-12})$$

mit noch zu bestimmenden Koeffizienten  $c_j^n$ . Für diese Koeffizienten kann eine Rekursion wie folgt hergeleitet werden: Man betrachtet

$$\begin{aligned} z^{2n+2} \widehat{k}_\nu(z) &= \sum_{j=0}^{n+1} c_j^{n+1} \widehat{k}_{\nu+n+1+j}(z) \\ &= \sum_{j=1}^{n+1} c_{j-1}^n \widehat{k}_{\nu+n+1+j}(z) - \sum_{j=0}^n 2(\nu+n+1+j) c_j^n \widehat{k}_{\nu+n+1+j}(z). \end{aligned} \quad (\text{A.2-13})$$

Für die zweite Zeile wurde die Rekursion (3.2-8a) verwendet, um einen Faktor  $z^2$  zu absorbieren. Da die reduzierten Bessel-Funktionen linear unabhängig sind, erhält man durch Koeffizientenvergleich die Rekursion

$$\begin{aligned} c_j^{n+1} &= c_{j-1}^n - 2(\nu+n+1+j) c_j^n, \\ c_{n+1}^{n+1} &= c_n^n, \quad c_0^{n+1} = -2(\nu+n+1) c_0^n. \end{aligned} \quad (\text{A.2-14})$$

Zu zeigen ist, daß die Koeffizienten

$$c_{n-j}^n = 2^j \binom{n}{j} (-\nu-n)_j \quad (\text{A.2-15})$$

diese Rekursion erfüllen. Zu zeigen ist also

$$2^{j+1} \binom{n+1}{j+1} (-\nu-n-1)_{j+1} = 2^{j+1} \binom{n}{j+1} (-\nu-n)_{j+1} - 2(\nu+2n+1-j) 2^j \binom{n}{j} (-\nu-n)_j \quad (\text{A.2-16})$$

bzw.

$$\binom{n+1}{j+1} (-\nu-n-1)_{j+1} = \binom{n}{j+1} (-\nu-n)_{j+1} - (\nu+2n+1-j) \binom{n}{j} (-\nu-n)_j. \quad (\text{A.2-17})$$

Wegen

$$\binom{n+1}{j+1} = \binom{n}{j+1} + \binom{n}{j} \quad (\text{A.2-18})$$

und

$$\binom{n}{j}(n-j) = \frac{n!}{j!(n-j-1)!} = \binom{n}{j+1}(j+1) \quad (\text{A.2-19})$$

ist dies aber erfüllt. Damit sind Gl.n. (A.2-9) und (A.2-10) bewiesen. Eine zu Gl. (A.2-10) ähnliche Gleichung ist auch bei Weniger 1982 zu finden (S. 235, Gl. (D1-11)). Ein Spezialfall von Gl. (A.2-9) ist die Rekursion

$$\begin{aligned} \alpha^2 r^2 \widehat{k}_{\nu-2} \left( (A^2 + \alpha^2 r^2)^{1/2} \right) = \\ = \widehat{k}_{\nu} \left( (A^2 + \alpha^2 r^2)^{1/2} \right) - 2(\nu-1) \widehat{k}_{\nu-1} \left( (A^2 + \alpha^2 r^2)^{1/2} \right) - A^2 \widehat{k}_{\nu-2} \left( (A^2 + \alpha^2 r^2)^{1/2} \right). \end{aligned} \quad (\text{A.2-20})$$

Schreibt man Gl. (A.2-9) in der Form

$$x^{2n} \widehat{k}_{\nu} \left( (A^2 + x^2)^{1/2} \right) = \sum_{j=0}^{2n} d_j^n \widehat{k}_{\nu+j} \left( (A^2 + x^2)^{1/2} \right), \quad (\text{A.2-21})$$

so kann man analog zur Vorgehensweise bei Gl. (A.2-12) die Beziehung (A.2-20) verwenden, um die folgende Rekursion der Koeffizienten herzuleiten. Diese Rekursion kann dabei helfen, die numerischen Probleme bei der direkten Auswertung von Gl. (A.2-9) zu vermeiden, die aufgrund der Verwendung der Binomialentwicklung üblicherweise auftreten. Es gilt

$$d_j^{n+1} = d_{j-2}^n - 2(\nu+j) d_{j-1}^n - A^2 d_j^n. \quad (\text{A.2-22})$$

Für die Koeffizienten kann man auch die explizite Darstellung

$$d_j^n = \sum_{\ell=\max(0, \lfloor (j+1)/2 \rfloor)}^{\min(n,j)} (-1)^{\ell} \binom{n}{\ell} A^{2n-2\ell} 2^{2\ell-j} \binom{\ell}{2\ell-j} (-\nu-\ell)_{2\ell-j} \quad (\text{A.2-23})$$

angeben. Dies folgt direkt aus Gl. (A.2-9) in Verbindung mit der Definition (A.2-21).

Als nächstes zeigen wir als Verallgemeinerung von Gl. (3.2-23) die Gleichung

$$\begin{aligned} \Delta \widehat{k}_{\nu} \left( (A^2 + \alpha^2 r^2)^{1/2} \right) = \\ \alpha^2 \left[ \widehat{k}_{\nu} \left( (A^2 + \alpha^2 r^2)^{1/2} \right) - (2\nu+1) \widehat{k}_{\nu-1} \left( (A^2 + \alpha^2 r^2)^{1/2} \right) - A^2 \widehat{k}_{\nu-2} \left( (A^2 + \alpha^2 r^2)^{1/2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.2-24})$$

Der Beweis erfolgt durch direktes Nachrechnen unter Verwendung der Beziehung (Arfken 1970, S. 85)

$$\Delta_r = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \quad (\text{A.2-25})$$



für den Radialteil des Laplace-Operators, der mit Gl. (3.2-15b) leicht nachzurechnenden Beziehung

$$\frac{d}{dr} \widehat{k}_\nu \left( (A^2 + \alpha^2 r^2)^{1/2} \right) = -\alpha^2 r \widehat{k}_{\nu-1} \left( (A^2 + \alpha^2 r^2)^{1/2} \right) \quad (\text{A.2-26})$$

und der Rekursion (A.2-20). Gleichung (A.2-26) kann man auch unter Verwendung des Bessel-Operators formulieren. Es gilt

$$\frac{d}{dr^2} \widehat{k}_\nu \left( (A^2 + \alpha^2 r^2)^{1/2} \right) = -\frac{\alpha^2}{2} \widehat{k}_{\nu-1} \left( (A^2 + \alpha^2 r^2)^{1/2} \right). \quad (\text{A.2-27})$$

Es sollen hier noch kurz Verallgemeinerungen der Fourier-Transformierten der  $\kappa$ -Funktionen im dreidimensionalen Raum angegeben werden. Wegen Gl. (3.2-45b), aufgrund von Gl. (B.4-6) für den Tensorgradienten und wegen Gl. (A.2-27) kann man die folgende Kette von Gleichungen aufstellen:

$$\begin{aligned} (2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \mathcal{Y}_\ell^m(\mathbf{r}) \widehat{k}_\nu \left( (A^2 + \alpha^2 r^2)^{1/2} \right) d^3 r &= \\ &= \mathcal{Y}_\ell^m(i\nabla_p) (2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \widehat{k}_\nu \left( (A^2 + \alpha^2 r^2)^{1/2} \right) d^3 r \\ &= i^\ell \mathcal{Y}_\ell^m(\nabla_p) \alpha^{-3} A^{2\nu+3} \widehat{k}_{-\nu-3/2} \left( A(1 + p^2/\alpha^2)^{1/2} \right) \\ &= A^{2\nu} (A/\alpha)^{2\ell+3} \mathcal{Y}_\ell^m(-i\mathbf{p}) \widehat{k}_{-\nu-3/2-\ell} \left( A(1 + p^2/\alpha^2)^{1/2} \right) \\ &= \alpha^{2\nu} \frac{\mathcal{Y}_\ell^m(-i\mathbf{p})}{(\alpha^2 + p^2)^{\nu+\ell+3/2}} \widehat{k}_{\nu+\ell+3/2} \left( A(1 + p^2/\alpha^2)^{1/2} \right). \end{aligned} \quad (\text{A.2-28})$$

Diese Beziehung braucht man, um die folgende Gleichung herzuleiten, die noch eine zusätzliche gerade Potenz von  $r$  aufweist. Denn diese Potenz kann mittels Gl. (A.2-9) oder Gl. (A.2-21) absorbiert werden. Man erhält

$$\begin{aligned} (2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \mathcal{Y}_\ell^m(\mathbf{r}) r^{2n} \widehat{k}_\nu \left( (A^2 + \alpha^2 r^2)^{1/2} \right) d^3 r &= \\ &= \sum_{j=0}^n (-1)^j \binom{n}{j} A^{2n-2j} \sum_{k=0}^j 2^k \binom{j}{k} (-\nu-j)_k \\ &\times \alpha^{2(\nu+2j-k-n)} \frac{\mathcal{Y}_\ell^m(-i\mathbf{p})}{(\alpha^2 + p^2)^{\nu+2j-k+\ell+3/2}} \widehat{k}_{\nu+2j-k+\ell+3/2} \left( A(1 + p^2/\alpha^2)^{1/2} \right). \end{aligned} \quad (\text{A.2-29})$$

## Anhang B

### Einige Größen mit Bezug zur Kugeldrehgruppe

In diesem Anhang werden Fakten über Kugelflächenfunktionen, Gaunt-Koeffizienten, Kugelfunktionen und den sphärischen Tensorgradienten zusammengestellt.

#### B.1. Kugelflächenfunktionen

Für die Kugelflächenfunktionen wird in dieser Arbeit die Definition (Weissbluth 1978, S. 3, Gl. (1.2-1))

$$Y_{\ell}^m(\vartheta, \varphi) = i^{m+|m|} \left[ \frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!} \right]^{1/2} P_{\ell}^{|m|}(\cos \vartheta) e^{im\varphi}, \quad i = (-1)^{1/2}, \quad (\text{B.1-1})$$

verwandt. Aufgrund dieser Definition erfüllen sie die in der Quantenchemie sowie der Atom- und Molekülphysik meist verwandte Phasenkonvention von Condon und Shortley (Condon und Shortley 1970, S. 48, Gl. (3)).

Zu bemerken ist, daß es eine ganze Reihe von Phasenkonventionen gibt, deren Beziehung zueinander von Steinborn und Ruedenberg (Steinborn und Ruedenberg 1973, Abschnitt B.3, S. 17-22) ausführlich diskutiert wurde.

Im Rahmen der Phasenkonvention von Condon und Shortley erfüllen die Kugelflächenfunktionen die Relation (Steinborn und Ruedenberg 1973, S. 16, Gl. (66))

$$[Y_{\ell}^m(\vartheta, \varphi)]^* = (-1)^m Y_{\ell}^{-m}(\vartheta, \varphi). \quad (\text{B.1-2})$$

Außerdem hat eine Kugelflächenfunktion zur Quantenzahl  $\ell$  die Parität  $(-1)^{\ell}$ , da bei einer Raumspiegelung

$$Y_{\ell}^m(\pi - \vartheta, \pi + \varphi) = (-1)^{\ell} Y_{\ell}^m(\vartheta, \varphi) \quad (\text{B.1-3})$$

erfüllt ist (Steinborn und Ruedenberg 1973, S. 16, Gl. (73)).

Für festes  $\ell$  bilden die Kugelflächenfunktionen die Basis einer irreduziblen,  $2\ell+1$  dimensional Darstellung der Kugeldrehgruppe (Steinborn und Ruedenberg 1973, S. 41). Unter Drehungen transformieren sie als ein irreduzibler, sphärischer Tensor vom Rang  $\ell$  (Steinborn und Ruedenberg 1973, S. 42, Gl. (189)).

Die Kugelflächenfunktionen bilden ein vollständiges und orthonormiertes System im Raum aller auf der Einheitskugel des  $\mathbb{R}^3$  quadratintegrierbaren Funktionen (vgl. Grawert 1977, S. 63, Gl. (4.2.15)). Diese Eigenschaft verbunden mit der Rotationssymmetrie vieler Probleme erklärt, warum Entwicklungen nach Kugelflächenfunktionen eine wichtige Rolle bei den verschiedensten Problemen in Physik und Chemie spielen. Als Beispiele kann man die

bekannte Rayleigh-Entwicklung (vgl. z. B. Weissbluth 1978, S. 11, Gl. (1.2-28)) der ebenen Welle,

$$e^{ik \cdot r} = 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} i^{\ell} j_{\ell}(kr) \sum_{m=-\ell}^{\ell} [Y_{\ell}^m(k/k)]^* Y_{\ell}^m(r/r), \quad (\text{B.1-4})$$

sowie die Laplace-Entwicklung (vgl. z. B. Steinborn und Filter 1975a, S. 254, Gl. (3.20)) des Coulomb-Potentials,

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} = 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1)^{-1} r_{<}^{\ell} r_{>}^{-\ell-1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} [Y_{\ell}^m(r/r)]^* Y_{\ell}^m(\mathbf{R}/R), \quad (\text{B.1-5a})$$

$$r_{<} = \min(r, R), \quad r_{>} = \max(r, R), \quad (\text{B.1-5b})$$

anföhren. Beide Entwicklungen kann man unter Verwendung des sogenannten Additionstheorems der Kugelflächenfunktionen (Steinborn und Filter 1975a, S. 254, Gln. (3.18), (3.19); Grawert 1977, S. 70, Gl. (4.3.18)),

$$P_{\ell}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{R}/(rR)) = 4\pi (2\ell + 1)^{-1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} [Y_{\ell}^m(r/r)]^* Y_{\ell}^m(\mathbf{R}/R), \quad (\text{B.1-6})$$

in Entwicklungen nach Legendre-Polynomen umschreiben, die vom Kosinus des eingeschlossenen Winkels abhängen.

Produkte von Kugelflächenfunktionen kann man linearisieren, d. h. als endliche Entwicklungen nach Kugelflächenfunktionen schreiben. Da für die explizite Angabe der Entwicklungskoeffizienten jedoch Gaunt-Koeffizienten geeignet sind, wird diese Entwicklung im Abschnitt über Gaunt-Koeffizienten angegeben, vergleiche Gl. (B.2-6).

Die numerische Berechnung der Kugelflächenfunktionen im Rahmen dieser Arbeit erfolgte stets unter Verwendung des FORTRAN IV Unterprogramms RECYLM (Weniger und Steinborn 1982). In diesem Unterprogramm wird ein String von Kugelflächenfunktionen zu festem  $m$ , vorgegebenem maximalen Wert  $\ell_{\max}$  und  $\varphi = 0$

$$\{Y_{\ell}^m(\vartheta, 0) : \ell_{\min} = |m| \leq \ell \leq \ell_{\max}\} \quad (\text{B.1-7})$$

über eine homogene, aufwärtsstabile 3-Term-Rekursionsformel (Weniger und Steinborn 1982, S. 151, Gl. (2.4)) berechnet. Dieser String wird dann im eindimensionalen Feld ARYLM folgendermaßen abgespeichert:

$$Y_{\ell}^m(\vartheta, 0) \Rightarrow \text{ARYLM}(\ell - \ell_{\min} + 1). \quad (\text{B.1-8})$$

In einigen der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Programmen erwies es sich als effizient, die mittels des Programms RECYLM berechneten Werte der Kugelflächenfunktionen zu  $\varphi = 0$  für alle Werte bis  $\ell_{\max}$  abzuspeichern. Dies kann man in FORTRAN 77 am bequemsten durch Einführung eines zweidimensionalen Feldes  $YLM(0:LMAX,-LMAX:LMAX)$  erreichen:

$$Y_{\ell}^m(\vartheta, 0) \Rightarrow YLM(\ell, m); \quad \ell_{\max} \Rightarrow LMAX. \quad (B.1-9)$$

Zu beachten ist, daß dies günstiger ist als eine Abspeicherung mit  $m$  als erstem Index, da in den meisten Anwendungsprogrammen  $\ell$  dem Laufindex zu festem  $m$  entspricht. Alle Programme wurden so ausgelegt, daß die Verwendung von Drehimpulsen bis  $\ell = 5$  möglich ist.

Zu berechnen ist bei der Verwendung des Unterprogramms RECYLM immer noch der zugehörige Wert von  $\exp(im\varphi)$ . Um den häufigen Aufruf der FORTRAN-Routinen für die komplexe Exponentialfunktion bzw. die reellen trigonometrischen Funktionen zu vermeiden, wurde im Rahmen dieser Arbeit das FORTRAN 77 Unterprogramm RECEX entwickelt. Dieses Programm berechnet aus den vorgegebenen Werten von  $\sin \varphi$  und  $\cos \varphi$ , die in den Variablen SINPHI und COSPHI abgelegt werden, sowie zu vorgegebenem Maximalwert  $m_{\max}$  von  $|m|$ , der in der Variablen MMAX abgespeichert wird, einen ganzen String

$$\{e^{im\varphi} : -m_{\max} \leq m \leq m_{\max}\}. \quad (B.1-10)$$

Dieser wird im COMPLEX\*16 Feld ARREX gemäß

$$e^{im\varphi} \Rightarrow ARREX(m) \quad (B.1-11)$$

gespeichert. Die komplexe Exponentialfunktion wird dabei über die Beziehung

$$e^{im\varphi} = \cos(m\varphi) + i \sin(m\varphi) \quad (B.1-12)$$

aus den reellen trigonometrischen Funktionen berechnet. Deren Berechnung erfolgt dabei über die Rekursion

$$\begin{aligned} \sin((m+1)\varphi) &= \sin(\varphi) \cos(m\varphi) + \cos(\varphi) \sin(m\varphi), \\ \cos((m+1)\varphi) &= \cos(\varphi) \cos(m\varphi) - \sin(\varphi) \sin(m\varphi). \end{aligned} \quad (B.1-13)$$

Die Rekursion (B.1-13) ist für die in dieser Arbeit vorkommenden Werte von  $m_{\max}$  ausreichend stabil. Für große Werte von  $m_{\max}$  und  $|m_{\max} \cdot \varphi| \approx 1$  können allerdings numerische Instabilitäten auftreten (Stoer 1983, S. 22f).

Die Werte der reellen trigonometrischen Funktionen werden im Unterprogramm RESEX in Feldern ARRCOS und ARRSIN gemäß

$$\begin{aligned}\cos(m\varphi) &\Rightarrow \text{ARRCOS}(m) \\ \sin(m\varphi) &\Rightarrow \text{ARRSIN}(m)\end{aligned}\quad (\text{B.1-14})$$

abgespeichert, sodaß für die Berechnung des gesamten Strings komplexer Exponentialfunktionen nur je einmal eine Kosinus- und eine Sinusfunktion berechnet werden müssen. Die Dimensionsierung (-LARRAY:LARRAY) ist für die drei Felder ARREX, ARRCOS und ARRSIN erforderlich, wobei LARRAY nicht kleiner als MMAX sein darf.

Die Verwendung des Unterprogramms RESEX erhöht auch die Portabilität der Programme auf andere Rechner. Dies ist insofern von Bedeutung, da die COMPLEX\*16 Exponentialfunktion nicht zum FORTRAN 77 Standard gehört. Man kann demnach nicht ausschließen, daß diese Funktion bei unterschiedlichen Computerherstellern verschiedene Namen erhält. Dieses Problem wird bei Verwendung des Unterprogramms RESEX umgangen, da dieses Programm nur COMPLEX\*16 Arithmetik benutzt, die von den meisten FORTRAN 77 Compilern in gleicher Weise unterstützt wird.

## B.2. Gaunt-Koeffizienten

Gaunt-Koeffizienten sind definiert als (Gaunt 1929, Appendix)

$$\langle \ell_1 m_1 | \ell_2 m_2 | \ell_3 m_3 \rangle = \int \left[ Y_{\ell_1}^{m_1}(\Omega) \right]^* Y_{\ell_2}^{m_2}(\Omega) Y_{\ell_3}^{m_3}(\Omega) d\Omega. \quad (\text{B.2-1})$$

Sie hängen mit den Wigner-Koeffizienten oder 3jm-Symbolen (Silver 1976, S. 38, Gl.(2.14))

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{j_1-j_2-m_3}}{(2j_3+1)^{1/2}} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j_3 -m_3 \rangle \quad (\text{B.2-2})$$

über

$$\begin{aligned}\langle \ell_1 m_1 | \ell_2 m_2 | \ell_3 m_3 \rangle &= \\ &= (-1)^{m_1} \left[ \frac{(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)(2\ell_3+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} \ell_3 & \ell_2 & \ell_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_3 & \ell_2 & \ell_1 \\ m_3 & m_2 & -m_1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.2-3})\end{aligned}$$

zusammensetzen. Die 3jm-Symbole sind in (B.2-2) über Clebsch-Gordan-Koeffizienten (Rose 1955, S. 92, Gl. (B.2))

$$\begin{aligned}\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j_3 m_3 \rangle &= \delta_{m_1+m_2, m_3} (-1)^{j_2+m_2} \frac{(j_2+j_3+m_1)!}{(j_1-j_2-j_3)!} \\ &\times \left[ \frac{(j_1-j_2+j_3)!(j_1+j_2-j_3)!(j_3-m_3)!(j_1-m_1)!(2j_3+1)!}{(j_2+j_3-j_1)!(j_1+j_2+j_3+1)!(j_3+m_3)!(j_1+m_1)!(j_2-m_2)!(j_2+m_2)!} \right]^{1/2} \\ &\times {}_3F_2(j_1-j_2-j_3, j_1-m_1+1, -j_3-m_3; -j_2-m_3+1, -m_1-j_2-j_3; 1)\end{aligned}\quad (\text{B.2-4})$$

definiert. Anstelle der Gaunt-Koeffizienten werden in atomaren Hartree-Fock Rechnungen häufig Condon-Shortley-Koeffizienten (Condon und Odabasi 1980, S. 168, Gl.(20')):

$$C^k(\ell, m; \ell', m') = \left[ \frac{4\pi}{2k+1} \right]^{1/2} \langle \ell m | k m - m' | \ell' m' \rangle \quad (\text{B.2-5})$$

verwendet.

Gaunt-Koeffizienten können benutzt werden, um ein Produkt von Kugelflächenfunktionen vom gleichen Argument als Linearkombination von Kugelflächenfunktionen mit demselben Argument auszudrücken. Dies folgt sofort aus der Definition, wenn man berücksichtigt, daß die Kugelflächenfunktionen ein vollständiges, orthonormiertes System auf der Einheitskugel bilden. Genauer gilt (Weniger und Steinborn 1982, S. 150, Gl. (1.3), S. 151, Gl. (3.2)):

$$\begin{aligned} \left[ Y_{\ell_1}^{m_1}(\Omega) \right]^* Y_{\ell_2}^{m_2}(\Omega) &= \sum_{\ell, m} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m \rangle Y_{\ell}^m(\Omega) = \\ &= \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} {}^{(2)} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m_2 - m_1 \rangle Y_{\ell}^{m_2 - m_1}(\Omega). \end{aligned} \quad (\text{B.2-6})$$

Die Summationsgrenzen folgen dabei aus den Auswahlregeln (Weniger und Steinborn 1982, S.151, Gl. (3.1))

$$m = m_2 - m_1,$$

$$\ell = 2n - \ell_1 - \ell_2, \quad n \in \mathbb{N}_0,$$

$$\ell_{\max} = \ell_1 + \ell_2,$$

$$\ell_{\min} = \begin{cases} \max(|\ell_1 - \ell_2|, |m_2 - m_1|) & \text{falls } \max(|\ell_1 - \ell_2|, |m_2 - m_1|) + \ell_{\max} \\ & \text{gerade ist,} \\ \max(|\ell_1 - \ell_2|, |m_2 - m_1|) + 1 & \text{falls } \max(|\ell_1 - \ell_2|, |m_2 - m_1|) + \ell_{\max} \\ & \text{ungerade ist.} \end{cases} \quad (\text{B.2-7})$$

Unter Verwendung von (B.1-2) kann man das auch als (Weniger und Steinborn 1985b, S. 665, Gl. (2.7))

$$Y_{\ell_1}^{m_1}(\Omega) Y_{\ell_2}^{m_2}(\Omega) = \sum_{\ell_{12}=\ell_{12}^{\min}}^{\ell_{12}^{\max}} {}^{(2)} \langle \ell_{12} m_1 + m_2 | \ell_1 m_1 | \ell_2 m_2 \rangle Y_{\ell_{12}}^{m_2 + m_1}(\Omega) \quad (\text{B.2-8})$$

schreiben. In diesem Zusammenhang gilt analog (Weniger und Steinborn 1985b, S. 665, Gl. (2.8))

$$\ell_{12}^{\max} = \ell_1 + \ell_2,$$

$$\ell_{12}^{\min} = \begin{cases} \max(|\ell_1 - \ell_2|, |m_1 + m_2|) & \text{falls } \max(|\ell_1 - \ell_2|, |m_1 + m_2|) + \ell_{12}^{\max} \\ & \text{gerade ist,} \\ \max(|\ell_1 - \ell_2|, |m_1 + m_2|) + 1 & \text{falls } \max(|\ell_1 - \ell_2|, |m_1 + m_2|) + \ell_{12}^{\max} \\ & \text{ungerade ist.} \end{cases} \quad (\text{B.2-9})$$

Im Rahmen der Theorie polypolarer Entwicklungen wurde ein verallgemeinerter Gaunt-Koeffizient (Steinborn und Filter 1975d, S. 437, Gl. (10))

$$\langle \ell m | \ell_1 m_{11}, \ell_2 m_2, \dots, \ell_{n-1} m_{n-1} | \ell_n m_n \rangle = \int [Y_\ell^m(\Omega)]^* Y_{\ell_1}^{m_1}(\Omega) \dots Y_{\ell_n}^{m_n}(\Omega) d\Omega \quad (\text{B.2-10})$$

eingeführt. Diesen kann man durch wiederholte Anwendung von Gl. (B.2-8) offensichtlich auf Summen von Produkten von Gaunt-Koeffizienten zurückführen. Beispielsweise gilt

$$\langle \ell m | \ell_1 m_{11}, \ell_2 m_2 | \ell_3 m_3 \rangle = \sum_{\ell_{12}=\ell_{12}^{\min}}^{\ell_{12}^{\max}} \binom{2}{2} \langle \ell_{12} m_{12} | \ell_1 m_1, \ell_2 m_2 \rangle \langle \ell m | \ell_{12} m_{12}, \ell_3 m_3 \rangle. \quad (\text{B.2-11})$$

Aufgrund der Auswahlregeln für Gaunt-Koeffizienten ist dieser verallgemeinerte Gaunt-Koeffizient höchstens dann von Null verschieden, wenn  $m = m_1 + m_2 + m_3$  gilt. Ebenso muß  $\ell = 2n - \ell_1 - \ell_2 - \ell_3$ ,  $n \in \mathbb{N}_0$  gelten. Diese Beziehungen stellen Auswahlregeln für diesen Typ des verallgemeinerten Gaunt-Koeffizienten dar und lassen sich unschwer auf andere Typen verallgemeinerter Gaunt-Koeffizienten übertragen.

In einem späteren Abschnitt (Anhang B.3) wird gezeigt, daß das Additionstheorem der regulären Kugelfunktionen relativ einfach durch die Einführung modifizierter Gaunt-Koeffizienten (Homeier und Steinborn 1990b, Gl. (8))

$$\begin{aligned} \langle G(\ell m | \ell' m') \rangle &= \frac{(2\ell + 1)!!}{(2\ell' + 1)!! [2(\ell - \ell') + 1]!!} \langle \ell m | \ell' m' | \ell - \ell' m - m' \rangle \\ &= \left[ \frac{2\ell + 1}{4\pi(2\ell' + 1)[2(\ell - \ell') + 1]} \binom{\ell + m}{\ell' + m'} \binom{\ell - m}{\ell' - m'} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{B.2-12})$$

formuliert werden kann. Da diese Größen häufig gebraucht werden, wurden spezielle Programme zur Berechnung und Abspeicherung entwickelt. Darauf wird im folgenden eingegangen.

Die numerische Berechnung und Abspeicherung der Gaunt-Koeffizienten erfolgt über das FORTRAN IV Unterprogramm GAUNT (Weniger und Steinborn 1982) sowie mittels der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten FORTRAN 77 Unterprogramme GAUNT1 und GAUNT2.

Das Unterprogramm GAUNT berechnet mittels der Auswahlregeln (B.2-7) die extremalen Werte von  $\ell_1$ , also  $\ell_1^{\min}$  und  $\ell_1^{\max}$ , sowie den Wert von  $m_1 = m_3 - m_2$  und die Anzahl  $n_{\text{gnt}} = (\ell_1^{\max} - \ell_1^{\min})/2 + 1$  der nichtverschwindenden Gaunt-Koeffizienten zu vorgegebenen Größen  $\ell_2, m_2, \ell_3$  und  $m_3$ . Mittels des teilweise modifizierten Algorithmus von Schulten und

Gordon (Weniger und Steinborn 1982, Abschnitt 3, S. 151ff), der auf einer 3-Term-Rekursion der  $3jm$ -Symbole beruht, wird ein ganzer String

$$\{ \langle \ell_3 m_3 | \ell_2 m_2 | \ell_1 m_3 - m_2 \rangle : \ell_1^{\min} \leq \ell_1 \leq \ell_1^{\max} \} \quad (\text{B.2-13})$$

von Gaunt-Koeffizienten berechnet und im eindimensionalen Feld ARGNT in der Form

$$\langle \ell_3 m_3 | \ell_2 m_2 | \ell_1 m_3 - m_2 \rangle \Rightarrow \text{ARGNT}((\ell_1 - \ell_1^{\min})/2 + 1) \quad (\text{B.2-14})$$

abgespeichert.

Das Programm GAUNT kann jeweils nur die Gaunt-Koeffizienten zu festen Eingaben  $\ell_2$ ,  $m_2$ ,  $\ell_3$  und  $m_3$  abspeichern. Wenn bekannt ist, daß nur Quantenzahlen  $\ell_1 \leq L_{\max}$ ,  $\ell_2 \leq L_{\max}$  und  $\ell_3 \leq L_{\max}$  für einen vorgegebenen, maximalen  $\ell$ -Wert  $L_{\max}$  auftreten, ist es möglich, alle entsprechenden Gaunt-Koeffizienten in mehrdimensionalen Feldern abzuspeichern. Dies ist möglich in Form von fünfdimensionalen Feldern und wurde auch tatsächlich so beispielsweise im Programm TWEL12 von Grotendorst implementiert.

Stattdessen werden im Programm GAUNT1 drei Indextransformationen als spezielle Technik verwandt, um den benötigten Speicherplatz möglichst kompakt zu halten und sich den sehr zeitaufwendigen Speicherzugriff auf ein fünfdimensionales Feld zu ersparen. Diese Indextransformationen kann man wie folgt beschreiben:

$$(\ell_2, m_2) \Rightarrow \text{LM2} = \ell_2(\ell_2 + 1) + m_2, \quad (\text{B.2-15a})$$

$$(\ell_3, m_3) \Rightarrow \text{LM3} = \ell_3(\ell_3 + 1) + m_3, \quad (\text{B.2-15b})$$

$$\ell_1 \Rightarrow \text{IGNT} = (\ell_1 - \ell_1^{\min})/2 + 1. \quad (\text{B.2-15c})$$

Die dritte Indextransformation entspricht dabei genau der Zuordnung (B.2-14). Für alle  $\ell$ -Quantenzahlen bis  $L_{\max}$  werden dann die Gaunt-Koeffizienten und einige Hilfsgrößen über das GAUNT-Programm berechnet und in der Form

$$\langle \ell_3 m_3 | \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 \rangle \Rightarrow \text{ARGNT1}(\text{IGNT}, \text{LM3}, \text{LM2}), \quad (\text{B.2-16a})$$

$$\ell_1^{\min} \Rightarrow \text{LMINAR}(\text{LM3}, \text{LM2}), \quad (\text{B.2-16b})$$

$$\ell_1^{\max} \Rightarrow \text{LMAXAR}(\text{LM3}, \text{LM2}), \quad (\text{B.2-16c})$$

$$m_1 = m_3 - m_2 \Rightarrow \text{MAR}(\text{LM3}, \text{LM2}), \quad (\text{B.2-16d})$$

$$n_{\text{gnt}} \Rightarrow \text{NGNTAR}(\text{LM3}, \text{LM2}), \quad (\text{B.2-16e})$$

abgespeichert. Mit diesen Feldern kann man das Ergebnis eines Aufrufs des Programmes GAUNT für  $\ell$ -Werte bis einschließlich  $L_{\max}$  jederzeit simulieren. Für die zweite und dritte



Dimension des Feldes ARGNT1 reichen jeweils Obergrenzen von  $L_{\max}(L_{\max} + 2)$  aus. Die entsprechenden Untergrenzen sind jeweils 0. In den entsprechenden Dimensionen ist die Feldlänge: also jeweils  $L_{\max}(L_{\max} + 2) + 1$ . Im Gegensatz dazu muß man ohne die jeweilige Indextransformation die  $\ell$ -Werte von 0 bis  $L_{\max}$  und die  $m$ -Werte von  $-L_{\max}$  bis  $L_{\max}$  laufen lassen. Dies ergibt  $(L_{\max} + 1)(2L_{\max} + 1)$  abzuspeichernde Größen, von denen aber sehr viele verschwinden bzw. niemals gebraucht werden. In den Programmen dieser Arbeit wurde  $L_{\max} = 5$  gewählt. Dies ergibt einen Speicherbedarf für das dreidimensionale Feld ARGNT1 von  $6 \cdot (5 \cdot 7 + 1)^2 = 7776$  doppelt-reellen Größen gegenüber  $6 \cdot ((5 + 1) \cdot (2 \cdot 5 + 1))^2 = 26136$  Speicherplätzen im Falle der Verwendung eines fünfdimensionalen Feldes von Gaunt-Koeffizienten. Das ist mehr als das Dreifache. Bei dieser Rechnung wurde verwendet, daß sicher  $n_{\text{gnt}} \leq L_{\max} + 1$  gilt. Die entsprechende Feldlänge ist demnach 6 für  $L_{\max} = 5$ . Außerdem werden vier zweidimensionale INTEGER-Felder mit jeweils  $(L_{\max}(L_{\max} + 2) + 1)^2 = 1296$  Speicherplätzen belegt. Diese dienen mehr dem bequemerem Aufruf; die gespeicherten Größen könnten problemlos durch INTEGER-Arithmetik im Bedarfsfall jeweils neu berechnet werden.

Ähnliche Techniken kann man auch bei der Abspeicherung der modifizierten Gaunt-Koeffizienten (2.2-32) verwenden. In dem Unterprogramm GAUNT2 werden die Koeffizienten über die Darstellung

$$\langle G(\ell\ m|\ell'\ m') \rangle = \left[ \frac{2\ell + 1}{4\pi(2\ell' + 1)[2(\ell - \ell') + 1]} \binom{\ell + m}{\ell' + m'} \binom{\ell - m}{\ell' - m'} \right]^{1/2} \tag{B.2-17}$$

berechnet. Diese Gleichung folgt sofort aus der Definition

$$G(\ell\ m|\ell'\ m') = \frac{(2\ell + 1)!!}{(2\ell' + 1)!![2(\ell - \ell') + 1]!!} \langle \ell m|\ell' m'| \ell - \ell'\ m - m' \rangle \tag{B.2-18}$$

und der Beziehung (Grotendorst und Steinborn 1985, S. 205, Gl. (4.5))

$$\begin{aligned} \langle \ell m|\ell' m'| \ell - \ell'\ m - m' \rangle &= \frac{(2\ell' + 1)!![2(\ell - \ell') + 1]!!}{(2\ell + 1)!!} \\ &\times \left[ \frac{(2\ell + 1)(\ell + m)!(\ell - m)!}{4\pi(2\ell' + 1)[2(\ell - \ell') + 1](\ell - \ell' + m - m')!(\ell - \ell' - m + m')!(\ell' + m')!(\ell' - m')!} \right]^{1/2} \end{aligned} \tag{B.2-19}$$

Im Programm GAUNT1 werden die modifizierten Gaunt-Koeffizienten mit  $\ell$ -Werten bis einschließlich  $L_{\max}$  berechnet. Es wird dabei davon ausgegangen, daß die Binomialkoeffizienten in einem Feld abgespeichert sind. Zur platzsparenden Abspeicherung der modifizierten Gaunt-Koeffizienten werden Indextransformationen

$$(\ell, m) \implies \text{LM} = \ell(\ell + 1) + m, \tag{B.2-20a}$$

$$(\ell', m') \implies \text{LMD} = \ell'(\ell' + 1) + m', \tag{B.2-20b}$$

durchgeführt, und die modifizierten Gaunt-Koeffizienten werden im zweidimensionalen Feld ARGNT2 gemäß

$$G(\ell m | \ell' m') \Rightarrow \text{ARGNT2(LMD, LM)} \quad (\text{B.2-21})$$

abgespeichert. Für  $L_{\max} = 5$  werden dabei  $(5 \cdot 7 + 1)^2 = 1296$  doppelt-reelle Speicherplätze belegt.

Eine alternative Methode zur Abspeicherung wäre die Verwendung der in ARGNT1 gespeicherten Gaunt-Koeffizienten in Verbindung mit Feldern von Doppelfakultäten. Dies hätte jedoch den Nachteil, daß bei jeder Verwendung der relativ häufig gebrauchten modifizierten Gaunt-Koeffizienten entsprechende Multiplikationen mit den Doppelfakultäten nötig wären. Außerdem müßte man auf ein dreidimensionales Feld zugreifen. Das Feld ARGNT2 ist jedoch nur zweidimensional. Ein entsprechender Speicherzugriff ist demnach mit Sicherheit schneller.

### B.3. Kugelfunktionen

Reguläre Kugelfunktionen sind definiert als (Steinborn und Ruedenberg 1973, S. 26, Gl. (131))

$$\mathcal{Y}_{\ell}^m(\mathbf{r}) = r^{\ell} Y_{\ell}^m(\vartheta, \varphi), \quad (\text{B.3-1})$$

während irreguläre Kugelfunktionen durch (Steinborn und Ruedenberg 1973, S. 26, Gl. (132)):

$$\mathcal{Z}_{\ell}^m(\mathbf{r}) = r^{-\ell-1} Y_{\ell}^m(\vartheta, \varphi) \quad (\text{B.3-2})$$

gegeben sind. Ebenso wie die Kugelflächenfunktionen sind die Kugelfunktionen sphärische Tensoren. Die numerische Berechnung der Kugelfunktionen erfolgt im Bedarfsfalle durch Multiplikation geeigneter Potenzen mit den entsprechenden Kugelflächenfunktionen.

Für die regulären Kugelfunktionen folgt aus Gl. (B.2-6) die Kopplungsregel

$$\left[ \mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1}(\mathbf{r}) \right]^* \mathcal{Y}_{\ell_2}^{m_2}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m \rangle r^{2\Delta\ell} \mathcal{Y}_{\ell}^{m-m'}(\mathbf{r}). \quad (\text{B.3-3})$$

Hier ist  $\Delta\ell = (\ell_1 + \ell_2 - \ell)/2 \in \mathbb{N}_0$  eine ganze, nichtnegative Zahl aufgrund der Auswahlregeln für Gaunt-Koeffizienten, Gl. (B.2-7).

Das Additionstheorem der regulären Kugelfunktionen (Steinborn and Ruedenberg 1973) kann man mit den modifizierten Gaunt-Koeffizienten (B.2-12) auf die Form

$$\mathcal{Y}_{\ell}^m(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) = 4\pi \sum_{\ell'=0}^{\ell} \sum_{m'=\max(-\ell', m-\ell+\ell')}^{\min(\ell', m+\ell-\ell')} G(\ell m | \ell' m') \mathcal{Y}_{\ell'}^{m'}(\mathbf{r}_1) \mathcal{Y}_{\ell-\ell'}^{m-m'}(\mathbf{r}_2) \quad (\text{B.3-4})$$

bringen. Die Grenzen der  $m'$ -Summe ergeben sich daraus, daß außerhalb des angegebenen Bereichs die Binomialkoeffizienten in Gl. (B.2-12) verschwinden.

Die Rayleigh-Entwicklung (B.1-4) und die Laplace-Entwicklung (B.1-5b) kann man auch mit Kugelfunktionen formulieren.

Es folgt aus Gl. (B.1-4)

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} i^{\ell} \frac{j_{\ell}(kr)}{(kr)^{\ell}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} [\mathcal{Y}_{\ell}^m(\mathbf{k})]^* \mathcal{Y}_{\ell}^m(\mathbf{r}). \quad (\text{B.3-5})$$

Hieran ist bemerkenswert, daß  $j_{\ell}(z)/z^{\ell}$  eine gerade (und analytische) Funktion von  $z$  ist, wie aus den Gleichungen (2.2-12) und (2.2-20a) sofort folgt.

Aus Gl. (B.1-5b) ergibt sich

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} = 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1)^{-1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} [\mathcal{Y}_{\ell}^m(\mathbf{r}_{<})]^* \mathcal{Z}_{\ell}^m(\mathbf{r}_{>}). \quad (\text{B.3-6})$$

Hier ist  $\mathbf{r}_{<}$  (bzw.  $\mathbf{r}_{>}$ ) derjenige der Vektoren  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{R}$ , der den kleineren (bzw. größeren) Betrag hat. In dieser Form der Laplace-Entwicklung sieht man deutlich, daß der singuläre Charakter des Coulomb-Potentials zum Auftreten von irregulären Kugelfunktionen führt.

## B.4. Der sphärische Tensorgradient

Der sogenannte sphärische Tensorgradient ist ein Differentialoperator, definiert als

$$\mathcal{Y}_{\ell}^m(\nabla) = \left[ \frac{2\ell + 1}{4\pi} (\ell + m)!(\ell - m)! \right]^{1/2} \sum_{j \geq 0} \frac{(-\partial_1 - i\partial_2)^{m+j} (\partial_1 - i\partial_2)^j \partial_3^{\ell-m-2j}}{2^{2j+m} (j+m)! j! (\ell-m-2j)!}. \quad (\text{B.4-1})$$

Er ergibt sich also, wenn man in dem homogenen Polynom  $\mathcal{Y}_{\ell}^m(\mathbf{r})$  die Komponenten  $x_j$  des Vektors  $\mathbf{r}$  durch die Komponenten  $\partial_j$  des Nabla-Operators, Gl. (2.3-3a), ersetzt. Der sphärische Tensorgradient wurde bereits in einer Vielzahl von Arbeiten verwendet (Hobson 1965; Santos 1973; Rowe 1978; Bayman 1978; Fieck 1980; Biedenharn und Louck 1981; Stuart 1981; Niukkanen 1983; Weniger und Steinborn 1983a; Weniger und Steinborn 1983c; Niukkanen 1984; Weniger und Steinborn 1985b; Grotendorst und Steinborn 1985; Weniger *et al.* 1986b; Grotendorst und Steinborn 1988).

Da der Nabla-Operator unter Drehungen wie ein Vektor transformiert, transformiert der sphärische Tensorgradient wie die entsprechende reguläre Kugelfunktion. Insbesondere ist

der sphärische Tensorgradient ein sphärischer Tensor  $\ell$ -ter Stufe (Biedenharn und Louck 1981, S. 312).

Aufgrund des identischen Transformationsverhaltens unter Drehungen kann man die Kopplungsregeln der regulären Kugelfunktionen übertragen in die folgende Kopplungsregeln für sphärische Tensorgradienten (Weniger und Steinborn 1983a, S. 6127, Gl. (4.24); Weniger und Steinborn 1983c, S. 2562, Gl. (6.24)):

$$\mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1*}(\nabla)\mathcal{Y}_{\ell_2}^{m_2}(\nabla) = \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 | \ell m_2 - m_1 \rangle \nabla^{2\Delta\ell} \mathcal{Y}_{\ell}^{m_2-m_1}(\nabla), \quad (\text{B.4-2})$$

$$\mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1}(\nabla)\mathcal{Y}_{\ell_2}^{m_2}(\nabla) = \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \ell m_1 + m_2 | \ell_1 m_1 | \ell_2 m_2 \rangle \nabla^{2\Delta\ell} \mathcal{Y}_{\ell}^{m_1+m_2}(\nabla). \quad (\text{B.4-3})$$

Es gilt jeweils  $\Delta\ell = (\ell_1 + \ell_2 - \ell)/2 \in \mathbb{N}_0$ .

Ist  $f(r)$  eine Funktion, die von den Winkeln nicht abhängt, so ist die Anwendung des sphärischen Tensorgradienten eng mit dem Bessel-Operator  $D_r$  verknüpft:

$$\mathcal{Y}_{\ell}^m(\nabla)f(r) = \mathcal{Y}_{\ell}^m(r)D_r^{\ell}f(r). \quad (\text{B.4-4})$$

Diese Gleichung erhält man durch die Ersetzung  $f(r) = F(r^2)$  wegen

$$D_z = 2 \frac{d}{d(r^2)} \quad (\text{B.4-5})$$

aus der Beziehung (Weniger und Steinborn 1983a, S. 6126, Gl. (4.14))

$$\mathcal{Y}_{\ell}^m(\nabla)F(r^2) = \mathcal{Y}_{\ell}^m(r)2^{\ell} \left[ \frac{d}{d(r^2)} \right]^{\ell} F(r^2). \quad (\text{B.4-6})$$

Für die Anwendung des sphärischen Tensorgradienten auf Funktionen der Struktur

$$F_{\ell}^m(r) = f_{\ell}(r)Y_{\ell}^m(r/r) \quad (\text{B.4-7})$$

sind eine ganze Reihe von Darstellungen der Form

$$\mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1}(\nabla)F_{\ell_2}^{m_2}(r) = \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \ell m_1 + m_2 | \ell_1 m_1 | \ell_2 m_2 \rangle \gamma_{\ell_1, \ell_2}^{\ell}(r) Y_{\ell}^{m_1+m_2}(r/r) \quad (\text{B.4-8})$$

bei Weniger und Steinborn 1983c zu finden.

Den sphärischen Tensorgradienten einer Reihe von Funktionen kann man explizit angeben:

Da ebene Wellen Eigenfunktionen des Nabla-Operators sind, erhält man sofort die Beziehung (Weniger und Steinborn 1983a, S. 6126, Gl. (4.10))

$$\mathcal{Y}_\ell^m(\nabla) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} = \mathcal{Y}_\ell^m(i\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}, \quad (\text{B.4-9})$$

aus der man entnimmt, daß im Impulsraum der sphärische Tensorgradient als Multiplikation mit  $\mathcal{Y}_\ell^m(i\mathbf{p})$  dargestellt werden kann (Weniger und Steinborn 1983c, S. 2558, Gl. (4.7)).

Verwendet man Gl. (B.4-6), so folgen leicht die Beziehungen

$$\mathcal{Y}_\ell^m(\nabla) r^{2k} = (-2)^\ell (-k)_\ell \mathcal{Y}_\ell^m(\mathbf{r}) r^{2k-2\ell} \quad (\text{B.4-10})$$

und

$$\mathcal{Y}_\ell^m(\nabla) r^{2\ell} = 2^\ell \ell! \mathcal{Y}_\ell^m(\mathbf{r}). \quad (\text{B.4-11})$$

Ebenfalls einfache Funktionen erhält man bei Anwendung des sphärischen Tensorgradienten auf das Coulomb-Potential (Weniger und Steinborn 1983a, S. 6126, Gl. (4.26))

$$\mathcal{Y}_\ell^m(\nabla) \frac{1}{r} = (-1)^\ell (2\ell - 1)!! \mathcal{Z}_\ell^m(\mathbf{r}) \quad (\text{B.4-12})$$

und auf das Yukawa-Potential (Weniger und Steinborn 1983a, S. 6126, Gl. (4.18))

$$\mathcal{Y}_\ell^m(\nabla) \frac{e^{-\alpha r}}{r} = (-1)^\ell \widehat{k}_{\ell+1/2}(\alpha r) \mathcal{Z}_\ell^m(\mathbf{r}). \quad (\text{B.4-13})$$

Von Interesse ist auch die Darstellung (Weniger und Steinborn 1983c, S. 2562, Gl. (6.25))

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1}(\nabla) B_{n_2, \ell_2}^{m_2}(\alpha, \mathbf{r}) &= (-\alpha)^{\ell_1} \sum_{\ell=\ell_{\min}}^{\ell_{\max}} \binom{2}{\ell} \langle \ell m_1 + m_2 | \ell_1 m_1 | \ell_2 m_2 \rangle \\ &\quad \times \sum_{j=0}^{\Delta \ell} (-1)^j \binom{\Delta \ell}{j} B_{n_2 + \ell_2 - \ell - j, \ell}^{m_1 + m_2}(\alpha, \mathbf{r}), \end{aligned} \quad (\text{B.4-14})$$

die eng mit dem Faltungstheorem der  $B$ -Funktionen verwandt ist.

Interessanterweise kann man die Anwendung des sphärischen Tensorgradienten, eines Differentialoperators also, auf eine Funktion ausdrücken als Limes eines Integrals über diese Funktion:

$$\mathcal{Y}_\ell^m(\nabla) f(\mathbf{r}) = \lim_{a \rightarrow 0} a^{-2\ell} (2\ell + 1)!! (4\pi)^{-1} \int f(\mathbf{r} + \mathbf{a}) \mathcal{Y}_\ell^m(\mathbf{a}) d\Omega(\mathbf{a}/a). \quad (\text{B.4-15})$$

Diese Beziehung kann man mit Hilfe der aus der Rayleigh-Entwicklung folgenden, formalen Taylorsche

$$\begin{aligned} f(\mathbf{a} + \mathbf{r}) &= e^{\mathbf{a} \cdot \nabla} f(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{a} \cdot \nabla / i} f(\mathbf{r}) \\ &= 4\pi \sum_{\ell, m} i^\ell \frac{j_\ell(a\sqrt{-\nabla^2})}{(a\sqrt{-\nabla^2})^\ell} \mathcal{Y}_\ell^{m*}(\mathbf{a}) \mathcal{Y}_\ell^m(\nabla/i) f(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{B.4-16})$$

beweisen. Der über die sphärische Bessel-Funktion vom positiven, wesentlich selbstadjungierten Operator  $-\nabla^2$  abhängende Ausdruck kann dabei problemlos als Potenzreihe interpretiert werden (vgl. die Potenzreihe der J-Funktionen, MOS, S. 65, sowie Gl. (2.2-20a)):

$$\frac{j_\ell(a\sqrt{-\nabla^2})}{(a\sqrt{-\nabla^2})^\ell} = \frac{\pi^{1/2}}{2^{\ell+1}} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{a^{2j} \nabla^{2j}}{4^j j! \Gamma(\ell + j + 3/2)}. \quad (\text{B.4-17})$$

Alternativ kann man zum Beweis von Gl. (B.4-15) auch die Fouriertransformation verwenden: Dazu setzt man in das Integral auf der rechten Seite von Gl. (B.4-15) die Fourierdarstellung von  $f$  ein und führt die Integration über die Winkel zu  $\mathbf{a}$  mittels der Rayleigh-Entwicklung aus; anschließend bildet man den Limes  $a \rightarrow 0$  unter Verwendung von  $\lim_{z \rightarrow 0} j_n(z) z^{-n} = (2n+1)!!^{-1}$ ; schließlich muß man noch via Gl. (B.4-9) den sphärischen Tensorgradienten vor das Fourier-Integral ziehen und die Fourier-Integration ausführen.

Gleichung (B.4-15) ist nützlich für die Anwendung des sphärischen Tensorgradienten auf Funktionen, für die man ein Additionstheorem kennt. Als Beispiel betrachtet wird die Anwendung des sphärischen Tensorgradienten auf eine reguläre Kugelfunktion. Es ergibt sich unter Verwendung des Additionstheorems der regulären Kugelfunktionen

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1}(\nabla) \mathcal{Y}_{\ell_2}^{m_2}(\mathbf{r}) &= \lim_{a \rightarrow 0} a^{-2\ell_1} (2\ell_1 + 1)!! (4\pi)^{-1} \int \mathcal{Y}_{\ell_2}^{m_2}(\mathbf{r} + \mathbf{a}) \mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1}(\mathbf{a}) d\Omega(\mathbf{a}/a) \\ &= \sum_{\ell, m} G(\ell_2, m_2 | \ell, m) \mathcal{Y}_{\ell_2 - \ell}^{m_2 - m}(\mathbf{r}) \lim_{a \rightarrow 0} a^{-2\ell_1} (2\ell_1 + 1)!! \int \mathcal{Y}_\ell^m(\mathbf{a}) \mathcal{Y}_{\ell_1}^{m_1}(\mathbf{a}) d\Omega(\mathbf{a}/a) \\ &= \sum_{\ell, m} G(\ell_2, m_2 | \ell, m) \mathcal{Y}_{\ell_2 - \ell}^{m_2 - m}(\mathbf{r}) (2\ell_1 + 1)!! \delta_{\ell, \ell_1} \delta_{m, -m_1} (-1)^{m_1} \\ &= (2\ell_1 + 1)!! (-1)^{m_1} G(\ell_2, m_2 | \ell_1, -m_1) \mathcal{Y}_{\ell_2 - \ell_1}^{m_2 + m_1}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (\text{B.4-18})$$

## Anhang C

### Programmtechnische Details

In diesem Anhang werden Details zur numerischen Berechnung und Abspeicherung einiger oft verwendeter Funktionen und Hilfsgrößen zusammengestellt. Außerdem werden kurz einige Hilfsprogramme beschrieben. Sofern nichts anderes erwähnt ist, gilt die FORTRAN-Konvention „IMPLICIT REAL\*8 (A-H,O-Z)“: Alle Variablen und Funktionen mit Anfangsbuchstaben I,J,K,L,M,N sind INTEGER-Größen, alle sonstigen, nicht explizit deklarierten Variablen und Funktionen sind dagegen implizit als REAL\*8 bzw. DOUBLE PRECISION vereinbart.

#### C.1. Fakultäten

Das SUBROUTINE-Unterprogramm FAKTOR dient zur Berechnung und Abspeicherung von Fakultäten. Zur Berechnung der Fakultäten wird die Rekursion

$$n! = n(n-1)! \quad (\text{C.1-1})$$

mit dem Startwert  $0! = 1$  verwendet. Die Ergebnisse werden gemäß

$$j! \Rightarrow \text{ARFAC}(j) \quad (\text{C.1-2})$$

in einem Feld ARFAC(0:NMAX) abgespeichert.

#### C.2. Pochhammer-Symbole

Pochhammer-Symbole  $(1/2)_n$  werden im Programm POHA von Weniger über die Rekursion

$$(1/2)_{n+1} = (n + 1/2) * (1/2)_n \quad (\text{C.2-1})$$

berechnet. Der Anfangswert der Rekursion ist  $(1/2)_0 = 1$ . Die Ergebnisse werden gemäß

$$(1/2)_n \Rightarrow \text{PH}(n+1) \quad (\text{C.2-2})$$

im eindimensionalen Feld PH(NMAX) abgespeichert.

Anderere Pochhammer-Symbole werden in den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Programmen nicht benötigt.

### C.3. Doppelfakultäten

Doppelfakultäten der Form  $(2j)!!$  können aus den abgespeicherten Werten der Fakultäten über

$$(2j)!! = 2^j j! \quad (\text{C.3-1})$$

berechnet werden.

Zur Berechnung von Doppelfakultäten  $(2j + 1)!!$  wird im FUNCTION-Unterprogramm DFCTRL von Grotendorst die Rekursion

$$(2j + 1)!! = (2j + 1)(2j - 1)!! \quad (\text{C.3-2})$$

mit dem Startwert  $1!! = 1$  verwendet. Beim Aufruf der Form „DFCTRL(N)“ ist das Ergebnis für  $N \geq 0$  die Zahl  $(2N + 1)!!$ , für negative N wird dagegen mit einer Fehlermeldung die gesamte Programmausführung gestoppt.

In dem SUBROUTINE-Unterprogramm DBFAC dagegen werden diese Doppelfakultäten aus den bereits im Feld PH gespeicherten Pochhammer-Symbolen  $(1/2)_n$  über die Beziehung

$$(2j - 1)!! = 2^j (1/2)_j \quad (\text{C.3-3})$$

berechnet und gemäß

$$(2j + 1)!! \Rightarrow \text{DBLFCT}(j) \quad (\text{C.3-4})$$

in einem eindimensionalen Feld DBLFCT(0:NMAX) abgespeichert. Das Element des Feldes PH mit maximalem Index, das zur Berechnung verwendet wird, ist PH(NMAX + 2).

### C.4. Binomialkoeffizienten

Binomialkoeffizienten werden in dem SUBROUTINE-Unterprogramm BINOMI über die Rekursion

$$\binom{n+1}{m+1} = \binom{n}{m} + \binom{n}{m+1} \quad (\text{C.4-1})$$

berechnet. Die Startwerte sind dabei

$$\binom{n}{n} = 1, \quad \binom{n}{0} = 1, \quad (0 \leq n \leq \text{NMAX}). \quad (\text{C.4-2})$$

Die berechneten Werte werden gemäß

$$\binom{n}{m} \Rightarrow \text{BINO}(n, m) \quad (\text{C.4-3})$$

für  $0 \leq n \leq \text{NMAX}$ ,  $0 \leq m \leq n$  in dem zweidimensionalen Feld BINO(0:NDIM,0:NDIM) mit NDIM  $\geq$  NMAX abgespeichert.



## C.5. Reduzierte Bessel-Funktionen

Die Berechnung der reduzierten Bessel-Funktionen erfolgt in dem FUNCTION-Unterprogramm DKHAT über die Rekursion

$$\widehat{k}_{n+1/2}(z) = (2n-1)\widehat{k}_{n-1/2}(z) + z^2\widehat{k}_{n-3/2}(z), \quad (\text{C.5-1})$$

mit den Anfangswerten

$$\widehat{k}_{1/2}(z) = e^{-z}, \quad \widehat{k}_{3/2}(z) = (1+z)e^{-z}. \quad (\text{C.5-2})$$

Bei einem Aufruf der Form „DKHAT(Z,N)“ wird die reduzierte Bessel-Funktion mit Argument Z und Index N + 1/2 berechnet.

In dem SUBROUTINE-Unterprogramm BESFUN von Weniger werden Realteile von skalaren B-Funktionen mittels der Rekursion

$$\widetilde{k}_{n+1/2}(x) = \frac{2n-1}{2n+2}\widetilde{k}_{n-1/2}(x) + \frac{x^2}{4n(n+1)}\widetilde{k}_{n-3/2}(x) \quad (\text{C.5-3})$$

und den Startwerten

$$\widetilde{k}_{1/2}(x) = \frac{1}{2}e^{-x}, \quad \widetilde{k}_{3/2}(x) = \frac{1+x}{8}e^{-x} \quad (\text{C.5-4})$$

berechnet. Die Ergebnisse werden in einem eindimensionalen Feld ARBES nach der Vorschrift

$$\widetilde{k}_{n-1/2}(x) \Rightarrow \text{ARBES}(n) \quad (\text{C.5-5})$$

abgespeichert.

## C.6. Sphärische Bessel-Funktionen

Ein ganzer String von sphärischen Bessel-Funktionen  $j_n(x)$  mit  $0 \leq n \leq \text{NMAX}$  kann mit dem SUBROUTINE-Unterprogramm BESSEL von Grotendorst berechnet werden. Der Berechnung zugrunde liegt die Rekursion (AS, S. 438, 10.1.10)

$$j_{n+1}(x) = \frac{2n+1}{x}j_n(x) - j_{n-1}(x). \quad (\text{C.6-1})$$

Im Unterprogramm BESSEL werden drei Fälle unterschieden. In jedem der drei Fälle wird ein anderer Algorithmus zur Berechnung der sphärischen Bessel-Funktionen verwendet. Die

drei Fälle sind

- a)  $x \geq \text{NMAX}$
- b)  $0.5 < x < \text{NMAX}$
- c)  $x \leq 0.5$

Die entsprechenden Algorithmen werden im folgenden besprochen. Vergleiche auch Groten-dorst 1985, S. 168f.

Im Fall a) ist die Rekursion (C.6-1) aufwärtsstabil. Als Startwerte finden

$$j_0(x) = \frac{\sin x}{x}, \quad j_1(x) = \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x} \quad (\text{C.6-2})$$

Verwendung.

Im Fall b) ist die Rekursion (C.6-1) abwärtsstabil. Es wird der Miller-Algorithmus verwendet. Dazu werden Startwerte  $F_{M+1} = 0$  und  $F_M = 1$  gewählt, wobei  $M > \text{NMAX}$  gilt. Ausgehend von diesen Startwerten werden dann mittels der Rekursion (C.6-1) in Abwärtsrichtung die Werte  $F_{\text{NMAX}}, F_{\text{NMAX}-1}, \dots, F_1, F_0$  berechnet. Diese Werte sind proportional zu den Werten  $j_{\text{NMAX}}(x), j_{\text{NMAX}-1}(x), \dots, j_1(x), j_0(x)$ . Der Proportionalitätsfaktor kann über den leicht zu errechnenden Wert  $j_0(x) = \sin(x)/x$  bestimmt werden.

Im Fall c) werden als Startwerte für die Rekursion die beiden mittels der Taylor-Reihe (AS, S. 437, Gl. (10.1.2))

$$j_n(x) = \frac{x^n}{(2n+1)!!} {}_0F_1(n+3/2; -x^2/4) \quad (\text{C.6-3})$$

berechneten Werte von  $j_{\text{NMAX}}(x)$  und  $j_{\text{NMAX}-1}(x)$  angesehen. Die Rekursion wird dann ebenfalls in Abwärtsrichtung verwendet, um den ganzen String von sphärischen Bessel-Funktionen  $\{j_{\text{NMAX}}(x), j_{\text{NMAX}-1}(x), \dots, j_1(x), j_0(x)\}$  zu berechnen.

Das Ergebnis der Rechnung ist in jedem Fall der String

$$\{j_n(x) | 0 \leq n \leq \text{NMAX}\}. \quad (\text{C.6-4})$$

Er wird nach der Vorschrift

$$j_n(x) \Rightarrow \text{SPHERJ}(n+1) \quad (\text{C.6-5})$$

im eindimensionalen Feld SPHERJ abgespeichert.

Häufig wird nur die sphärische Bessel-Funktion  $j_0(x)$  gebraucht. Diese wird für nichtnegative Argumente im FUNCTION-Unterprogramm DJ0S über die Beziehung

$$j_0(x) = \frac{\sin(x)}{x} \quad (\text{C.6-6})$$

berechnet. Um auch im Fall verschwindenden Argumentes keinen Fehler „DIVISION BY ZERO“ zu erhalten, wird in diesem Unterprogramm die Größe  $\varepsilon = 10^{-60}$  zum Argument addiert. Der Aufruf „DJOS(X)“ liefert also genaugenommen als Resultat

$$\sin(X + 10^{-60}) / (X + 10^{-60}). \quad (\text{C.6-7})$$

Diese Feinheit tritt allerdings im Normalfall überhaupt nicht in Erscheinung. Man erhält so jedoch das richtige Ergebnis  $j_0(0) = 1$  ohne Fallunterscheidung.

## C.7. Numerische Hilfsprogramme

Im SUBROUTINE-Unterprogramm CARSPH wird die Umwandlung kartesischer in sphärische Polarkoordinaten soweit ausgeführt, wie das für die meisten Anwendungen nötig ist. Man braucht nämlich meist statt der Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  nur die trigonometrischen Funktionen  $\cos \vartheta$ ,  $\sin \vartheta$ ,  $\cos \varphi$  und  $\sin \varphi$ . Man kann sich demnach den Aufruf der inversen trigonometrischen Funktionen ersparen. Es gelten die Zuordnungen

$$\begin{aligned} (x, y, z) &\Rightarrow \text{RV}(3) \\ r &\Rightarrow \text{R} \\ \cos \vartheta &\Rightarrow \text{CSTHET} \\ \sin \vartheta &\Rightarrow \text{SITHET} \\ \cos \varphi &\Rightarrow \text{COSPFI} \\ \sin \varphi &\Rightarrow \text{SINPHI} \end{aligned} \quad (\text{C.7-1})$$

## C.8. Sonstige Hilfsprogramme

Das SUBROUTINE-Unterprogramm ERROR dient zur Ausgabe von Fehlermeldungen und zum erzwungenen Programmabbruch. Die Ausgabe erfolgt auf die Ausgabeeinheit NOUT = 6. Dieses Unterprogramm erzeugt zunächst einen Kopf auf einer neuen Seite und druckt dann die CHARACTER-Variable TEXT beliebiger Länge, die die Fehlermeldung enthält, mit 80 Zeichen pro Zeile. Dann wird die gesamte Programmausführung gestoppt.

Das SUBROUTINE-Unterprogramm WARN dient zur Ausgabe von Warnungen. Die Ausgabe erfolgt auf die Ausgabeeinheit NOUT = 6. Dieses Unterprogramm erzeugt zunächst einen Kopf auf einer neuen Seite und druckt dann die CHARACTER-Variable TEXT beliebiger Länge, die die Warnung enthält, mit 80 Zeichen pro Zeile. Im Gegensatz zum Programm ERROR wird die Programmausführung aber nicht abgebrochen, sondern zum aufrufenden Programm zurückgesprungen.

## Anhang D

### Zweizentrigre Produkte zweier $B$ -Funktionen: Rekursionen

In diesem Anhang sollen Rekursionsbeziehungen für zweizentrigre Produkte von  $B$ -Funktionen und für Integrale über diese Dichten hergeleitet werden. Analoge Beziehungen sind für zweizentrigre Dichten von Slater-Funktionen zum Teil bekannt (Fernández Rico *et al.* 1988, 1989a, 1989b, 1989c, 1990).

Wir betrachten den Ausdruck

$$(r - \mathbf{R}_1)^2 P_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)(r) = (r - \mathbf{R}_1)^2 \left[ B_{n_1, \ell_1}^{m_1}(\alpha, r - \mathbf{R}_1) \right]^* B_{n_2, \ell_2}^{m_2}(\beta, r - \mathbf{R}_2). \quad (\text{D-1})$$

Es soll über die Rekursionsbeziehung (3.4-16) die zusätzliche Potenz  $(r - \mathbf{R}_1)^2$  einmal in die erste, einmal in die zweite  $B$ -Funktion absorbiert werden. Störend dabei ist, daß diese Potenz nicht am gleichen Ort wie die zweite  $B$ -Funktion zentriert ist. Hier kann man sich dadurch behelfen, daß man die Beziehung

$$(r + \mathbf{R})^2 = r^2 + R^2 + 2\mathbf{r} \cdot \mathbf{R} = r^2 + R^2 + \frac{8\pi}{3} \sum_{m=-1}^1 \mathcal{Y}_1^m(\mathbf{r}) [\mathcal{Y}_1^m(\mathbf{R})]^* \quad (\text{D-2})$$

ausnutzt, die sofort aus den expliziten Beziehungen

$$\mathcal{Y}_1^{-1}(\mathbf{r}) = \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{1/2} (x - iy), \quad \mathcal{Y}_1^0(\mathbf{r}) = \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} z, \quad \mathcal{Y}_1^1(\mathbf{r}) = \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{1/2} (-x - iy) \quad (\text{D-3})$$

folgt. Hier sind  $x$ ,  $y$  und  $z$  die kartesischen Komponenten des Vektors  $\mathbf{r}$ . Also muß man neben der Anwendung der Rekursionsbeziehung (3.4-16) der  $B$ -Funktionen auch noch eine Kugelfunktion zu  $\ell = 1$  in die zweite  $B$ -Funktion absorbieren. Dies kann mittels Gl. (3.4-22) geschehen. Auf den Fall  $\ell = 1$  spezialisiert lautet diese Gleichung

$$[\mathcal{Y}_1^\mu(\mathbf{r})]^* B_{n, \ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) = \sum_{\lambda=\lambda_{\min}}^{\ell+1} \binom{2}{\ell} \langle \ell m | 1 \mu | \lambda m - \mu \rangle \frac{2^\lambda (n + \lambda)!}{2^\ell (n + \ell)!} \frac{\alpha^\ell}{\alpha^\lambda} r^{2\Delta\lambda} B_{n, \lambda}^{m-\mu}(\alpha, \mathbf{r}). \quad (\text{D-4})$$

Man kann hier  $\lambda_{\min} = \ell - 1$  setzen. Dann muß man allerdings berücksichtigen, daß im Falle  $\lambda_{\min} = \ell + 1$  der Gaunt-Koeffizient für  $\lambda = \ell - 1$  verschwindet. Man erhält

$$\begin{aligned} [\mathcal{Y}_1^\mu(\mathbf{r})]^* B_{n, \ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) &= \langle \ell m | 1 \mu | \ell + 1 m - \mu \rangle \frac{2(n + \ell + 1)}{\alpha} B_{n, \ell+1}^{m-\mu}(\alpha, \mathbf{r}) + \\ &+ \langle \ell m | 1 \mu | \ell - 1 m - \mu \rangle \frac{\alpha}{2(n + \ell)} r^2 B_{n, \ell-1}^{m-\mu}(\alpha, \mathbf{r}). \end{aligned} \quad (\text{D-5})$$

Faßt man zusammen, so ergibt sich

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{r} + \mathbf{R})^2 B_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) = & \\
 = R^2 B_{n,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) + \frac{4}{\alpha^2} (n + \ell + 1)_2 \left[ B_{n+2,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) - \frac{n + 1/2}{n + \ell + 2} B_{n+1,\ell}^m(\alpha, \mathbf{r}) \right] \\
 + \frac{16\pi(n + \ell + 1)}{3\alpha} \sum_{\mu=-1}^1 \mathcal{Y}_1^\mu(\mathbf{R}) \left[ \langle \ell m | 1 \mu | \ell + 1 m - \mu \rangle B_{n,\ell+1}^{m-\mu}(\alpha, \mathbf{r}) + \right. \\
 \left. + \langle \ell m | 1 \mu | \ell - 1 m - \mu \rangle \left[ B_{n+2,\ell-1}^{m-\mu}(\alpha, \mathbf{r}) - \frac{n + 1/2}{n + \ell + 1} B_{n+1,\ell-1}^{m-\mu}(\alpha, \mathbf{r}) \right] \right]. \quad (\text{D-6})
 \end{aligned}$$

Die gesuchte Rekursionsbeziehung für die zweizentrig Dichte folgt nun aus der Gleichung

$$\begin{aligned}
 & \left[ B_{n_1+2,\ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \right]^* B_{n_2,\ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2) \\
 & - \frac{m_1 + 1/2}{n_1 + \ell_1 + 2} \left[ B_{n_1+1,\ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \right]^* B_{n_2,\ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2) \left] \frac{4}{\alpha^2} (n_1 + \ell_1 + 1)_2 = \\
 & = R_{21}^2 \left[ B_{n_1,\ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \right]^* B_{n_2,\ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2) + \\
 & + \left[ \left[ B_{n_1,\ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \right]^* B_{n_2+2,\ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2) - \right. \\
 & - \frac{m_2 + 1/2}{n_2 + \ell_2 + 2} \left[ B_{n_1,\ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \right]^* B_{n_2+1,\ell_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2) \left] \frac{4}{\beta^2} (n_2 + \ell_2 + 1)_2 \right. \\
 & + \frac{16\pi(n_2 + \ell_2 + 1)}{3\beta} \sum_{\mu=-1}^1 \mathcal{Y}_1^\mu(\mathbf{R}_{21}) \times \\
 & \times \left[ \langle \ell_2 m_2 | 1 \mu | \ell_2 + 1 m_2 - \mu \rangle \left[ B_{n_1,\ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \right]^* B_{n_2,\ell_2+1}^{m_2-\mu}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2) + \right. \\
 & + \langle \ell_2 m_2 | 1 \mu | \ell_2 - 1 m_2 - \mu \rangle \times \\
 & \times \left[ \left[ B_{n_1,\ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \right]^* B_{n_2+2,\ell_2-1}^{m_2-\mu}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2) - \right. \\
 & \left. \left. - \frac{n_2 + 1/2}{n_2 + \ell_2 + 1} \left[ B_{n_1,\ell_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \right]^* B_{n_2+1,\ell_2-1}^{m_2-\mu}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2) \right] \right]. \quad (\text{D-7})
 \end{aligned}$$

Dies ist eine komplizierte, vierdimensionale Rekursion für die zweizentrig Produkte von  $B$ -Funktionen; die vier Variablen der Rekursion sind  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $\ell_2$  und  $m_2$ . Für  $\ell_1 = \ell_2 = 0$  kann sie vereinfacht werden und entspricht der am Ende von Abschnitt 3.3 erwähnten Rekursion zweizentrig Produkte von reduzierten Bessel-Funktionen. Da in diesem Falle auch  $B$ -Funktionen zu  $\ell = 1$  auftreten, führt die Rekursion über die Klasse der reduzierten Bessel-Funktionen hinaus.

Man kann auch direkt für die zweizentrigten Dichten  $P_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}[\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2](\mathbf{r})$  diese Rekursion formulieren. Dann lautet sie

$$\begin{aligned} & \frac{4}{\alpha^2} (n_1 + \ell_1 + 1)_2 \left[ P_{n_1+2, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}[\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2](\mathbf{r}) - \frac{n_1 + 1/2}{n_1 + \ell_1 + 2} P_{n_1+1, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}[\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2](\mathbf{r}) \right] = \\ & = R_{21}^2 P_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}[\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2](\mathbf{r}) + \frac{4}{\beta^2} (n_2 + \ell_2 + 1)_2 \times \\ & \times \left[ P_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2+2, \ell_2, m_2}[\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2](\mathbf{r}) - \frac{n_2 + 1/2}{n_2 + \ell_2 + 2} P_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2+1, \ell_2, m_2}[\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2](\mathbf{r}) \right] \\ & + \frac{16\pi(n_2 + \ell_2 + 1)}{3\beta} \sum_{\mu=-1}^1 \mathcal{Y}_1^\mu(\mathbf{R}_{21}) \left[ \langle \ell_2 m_2 | 1 \mu | \ell_2 + 1 m_2 - \mu \rangle P_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2+1, m_2-\mu}[\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2](\mathbf{r}) \right. \\ & \left. + \langle \ell_2 m_2 | 1 \mu | \ell_2 - 1 m_2 - \mu \rangle \times \right. \\ & \left. \times \left[ P_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2+2, \ell_2-1, m_2-\mu}[\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2](\mathbf{r}) - \frac{n_2 + 1/2}{n_2 + \ell_2 + 1} P_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2+1, \ell_2-1, m_2-\mu}[\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2](\mathbf{r}) \right] \right]. \end{aligned} \quad (\text{D-8})$$

Aus dieser Rekursion kann man natürlich direkt Rekursionen für Integrale über die zweizentrigten Dichten herleiten. Mit

$$Q_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}[\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2]f = \int P_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}[\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2](\mathbf{r}) f(\mathbf{r}) d^3r, \quad (\text{D-9})$$

wobei  $f(\mathbf{r})$  eine beliebige, komplexwertige Funktion auf dem dreidimensionalen Raum ist, für die alle Integrale über zweizentrigte Produkte von  $B$ -Funktionen existieren, gilt

$$\begin{aligned} & \frac{4}{\alpha^2} (n_1 + \ell_1 + 1)_2 \left[ Q_{n_1+2, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}[\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2]f - \frac{n_1 + 1/2}{n_1 + \ell_1 + 2} Q_{n_1+1, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}[\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2]f \right] = \\ & = R_{21}^2 Q_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2, m_2}[\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2]f + \frac{4}{\beta^2} (n_2 + \ell_2 + 1)_2 \times \\ & \times \left[ Q_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2+2, \ell_2, m_2}[\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2]f - \frac{n_2 + 1/2}{n_2 + \ell_2 + 2} Q_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2+1, \ell_2, m_2}[\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2]f \right] \\ & + \frac{16\pi(n_2 + \ell_2 + 1)}{3\beta} \sum_{\mu=-1}^1 \mathcal{Y}_1^\mu(\mathbf{R}_{21}) \left[ \langle \ell_2 m_2 | 1 \mu | \ell_2 + 1 m_2 - \mu \rangle Q_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2, \ell_2+1, m_2-\mu}[\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2]f \right. \\ & \left. + \langle \ell_2 m_2 | 1 \mu | \ell_2 - 1 m_2 - \mu \rangle \times \right. \\ & \left. \times \left[ Q_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2+2, \ell_2-1, m_2-\mu}[\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2]f - \frac{n_2 + 1/2}{n_2 + \ell_2 + 1} Q_{n_1, \ell_1, m_1}^{n_2+1, \ell_2-1, m_2-\mu}[\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2]f \right] \right]. \end{aligned} \quad (\text{D-10})$$

Es ergibt sich also im wesentlichen die gleiche Rekursion für die Integrale über die Dichten wie für die Dichten selbst.

Diese Rekursionen wurden bisher nicht für numerische Rechnungen verwandt. Ihr Stabilitätsverhalten ist daher unbekannt. Will man Rekursionen für die Berechnung von Molekülintegralen mit  $B$ -Funktionen einsetzen, so sollte man versuchen, weitere Rekursionsbeziehungen herzuleiten. Eine offenkundige Möglichkeit ist die Verwendung der Symmetriebeziehung

$$P_{n_1 \ell_1 m_1}^{n_2 \ell_2 m_2}[\alpha, \beta, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2](\mathbf{r}) = \left[ P_{n_2 \ell_2 m_2}^{n_1 \ell_1 m_1}[\beta, \alpha, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_1](\mathbf{r}) \right]^* . \quad (\text{D-11})$$

War für die Herleitung der obigen Rekursionen die Rekursion der  $B$ -Funktionen bezüglich  $u$  der Ausgangspunkt, so kann man ebenso eine Rekursion der  $B$ -Funktionen bezüglich  $\ell$  verwenden. Sie folgt aus der Rekursion (Weniger 1982, S. 210, Gl. (B1-4)) der Kugelflächenfunktionen bezüglich  $\ell$ .

## Anhang E

### Umrechnung von Laguerre-Regeln

Wir zeigen, daß man aus den Abszissen  $x_j$  und Gewichten  $w_j$  einer Gauß-Laguerre-Regel  $G_n^{(\alpha)}$  zur Gewichtsfunktion  $x^\alpha e^{-x}$  auf dem Intervall  $(0, \infty)$  sehr leicht die Abszissen  $p_j$  und Gewichte  $w_j$  einer Laguerre-Regel für die Gewichtsfunktion  $p^\alpha e^{-\rho p}$  auf dem gleichen Integrationsintervall berechnen kann. Für Polynome  $P_{2n-1}(x)$  bis zum Grade  $2n-1$  ist die Gauß-Laguerre-Regel  $G_n^{(\alpha)}$  exakt<sup>1</sup>:

$$\int_0^\infty x^\alpha e^{-x} P_{2n-1}(x) dx = \sum_{j=1}^n w_j x_j^\alpha e^{-x_j} P_{2n-1}(x_j). \quad (\text{E-1})$$

Transformiert man hier im Integral die Koordinate gemäß  $x = \rho p$ , so folgt

$$\int_0^\infty p^\alpha e^{-\rho p} P_{2n-1}(\rho p) dp = \sum_{j=1}^n (w_j / \rho) (x_j / \rho)^\alpha e^{-\rho(x_j / \rho)} P_{2n-1}(\rho(x_j / \rho)). \quad (\text{E-2})$$

Man erkennt, daß für  $\rho > 0$  durch eine Quadraturregel mit  $n$  Gewichten  $w_j = w_j / \rho$  und Abszissen  $p_j = x_j / \rho$  alle Polynome bis zum Grade  $2n-1$  zur Gewichtsfunktion  $p^\alpha e^{-\rho p}$  exakt integriert werden. Durch diese Eigenschaft ist aber die Gauß-Regel zu dieser Gewichtsfunktion eindeutig gekennzeichnet. Die oben verwendete Koordinatentransformation ist linear. Man kann den beschriebenen Prozeß demnach als Beispiel für die in Tabelle 5.1-III angeführte Möglichkeit ansehen, den Anwendungsbereich von Quadraturregeln durch lineare Koordinatentransformationen zu erweitern.

Dieses Resultat bedeutet eine Vereinfachung größerer Rechnungen, in denen Laguerre-Regeln verwendet werden sollen. Hält man die Ordnung  $n$  fest, so braucht man nur Abszissen und Gewichte der Standardregel  $G_n^{(\alpha)}$  zu berechnen und abzuspeichern. Aus diesen kann man sich zu beliebigem Skalenparameter  $\rho$  der Gewichtsfunktion die richtige Regel durch einfachste Umrechnung sofort beschaffen.

---

<sup>1</sup> Es werden sogenannte „adjusted weights“ verwandt. Vgl. NAG 1983, D01BCF-NAG FORTRAN Library Routine Document.



## Anhang F

### Zur Implementierung der Regel W''

Wir zeigen hier, daß für die Gewichtsfunktion (5.1-2) die Regel W'' zur Wahl des Parameters der Möbius-Transformationen auf ein kubisches Polynom führt.

Wir verwenden hier der Einfachheit halber Möbius-Transformationen des Intervalls (0, 1) auf sich selbst von der Form ( $s, t \in (0, 1)$ )

$$s = \Phi(\Xi; t) = \frac{\Xi t}{1 - \Xi + t(2\Xi - 1)} \quad (\text{F-1})$$

mit Parameter  $\Xi \in (0, 1)$ . Zur Abkürzung schreiben wir Gl. (5.1-2) in der Form

$$w(s) = \frac{(1-s)^m s^n}{[p^2 s(1-s) + \alpha^2(1-s) + \beta^2 s]^{m+n+1/2}}. \quad (\text{F-2})$$

Nach Regel W'' muß die transformierte Gewichtsfunktion

$$w(\Phi(\Xi; t)) \frac{d}{dt} \Phi(\Xi; t) \quad (\text{F-3})$$

ein Extremum in der Mitte des Intervalls, also bei  $t = 1/2$ , haben. Es muß also gelten

$$\left. \frac{d}{dt} \left[ w(\Phi(\Xi; t)) \frac{d}{dt} \Phi(\Xi; t) \right] \right|_{t=1/2} = 0 \quad (\text{F-4})$$

bzw.

$$\frac{dw(\Phi(\Xi; t))}{dt} [w(\Phi(\Xi; t))]^{-1} = - \frac{d^2 \Phi(\Xi; t)}{dt^2} \left[ \frac{d\Phi(\Xi; t)}{dt} \right]^{-2} \quad (\text{F-5})$$

für  $t = 1/2$ . Man erhält so die Gleichung

$$-m/(1-\Xi) + n/\Xi - (m+n+1/2) \frac{p^2(1-2\Xi) - \alpha^2 + \beta^2}{p^2\Xi(1-\Xi) + \alpha^2(1-\Xi) + \beta^2\Xi} = \frac{2\Xi - 1}{\Xi(1-\Xi)}. \quad (\text{F-6})$$

Multipliziert man diese Gleichung mit  $2\Xi(1-\Xi)(p^2\Xi(1-\Xi) + \alpha^2(1-\Xi) + \beta^2\Xi)$ , so ergibt sich die kubische Gleichung

$$\begin{aligned} & 2(-m\Xi + n(1-\Xi) - (2\Xi - 1))(p^2\Xi(1-\Xi) + \alpha^2(1-\Xi) + \beta^2\Xi) - \\ & - (2m + 2n + 1)\Xi(1-\Xi)(p^2(1-2\Xi) - \alpha^2 + \beta^2) = 0. \end{aligned} \quad (\text{F-7})$$

Unter Verwendung der Abkürzung  $q^2 = p^2 - \alpha^2 + \beta^2$  ergibt sich durch Ausmultiplizieren und Umsortieren die Form

$$(n+1)\alpha^2 - ((n+m+2)\alpha^2 + (m-1/2)q^2)\Xi + ((2m+n)p^2 - 3/2q^2)\Xi^2 - ((m+n-1)p^2)\Xi^3 = 0. \quad (\text{F-8})$$

---

Wie man leicht sieht bei Betrachtung der Punkte  $\Xi = 0$  und  $\Xi = 1$ , wechselt das kubische Polynom für  $\Xi$  im Intervall  $(0, 1)$  mindestens einmal sein Vorzeichen. Es gibt also mindestens eine Nullstelle in diesem Intervall.

Sind mehrere Nullstellen im Intervall vorhanden, so wird diejenige als Wert des Parameters gewählt, die am dichtesten bei dem Wert des Parameters liegt, den man mittels Regel W' erhalten würde. Dieser ist als einzige Nullstelle des kubischen Polynoms in Gl. (5.1-5) bestimmt.

## Anhang G

### Eigenschaften der Sigma-Funktionen

In diesem Anhang werden Integrale über reduzierte Bessel-Funktionen mit einem Wurzelargument behandelt. Im wesentlichen handelt es sich um  $\kappa$ -Funktionen aus Gl. (3.2-44). Die Integrale in diesem Anhang sind wichtig für die Auswertung einiger im Rahmen der Bessel-Transformationsmethode gewonnenen Darstellungen für Molekülintegrale mit  $B$ -Funktionen.

#### G.1. Definition und allgemeine Eigenschaften

Wir definieren drei Funktionen in Analogie zu Gamma-Funktionen, die es auch in den drei Versionen  $\Gamma(z)$ ,  $\Gamma(z, x)$  und  $\gamma(z, x)$  gibt (vgl. Gln. (2.2-1), (2.2-7a) und (2.2-7a)) und die man als Momente zur Gewichtsfunktion  $e^{-t}$  über endlichem oder halbunendlichem Integrationsintervall auffassen kann.

Die „Sigma-Funktion“ sei gegeben als

$$\Sigma_{\nu}(A, z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} \widehat{k}_{\nu} \left( \sqrt{t^2 + A^2} \right) dt. \quad (\text{G.1-1})$$

Außerdem seien „unvollständige Sigma-Funktionen“ definiert über

$$\sigma_{\nu}(A, z, x) = \int_0^x t^{z-1} \widehat{k}_{\nu} \left( \sqrt{t^2 + A^2} \right) dt \quad (\text{G.1-2})$$

und

$$\Sigma_{\nu}(A, z, x) = \int_x^{\infty} t^{z-1} \widehat{k}_{\nu} \left( \sqrt{t^2 + A^2} \right) dt. \quad (\text{G.1-3})$$

Alle drei Definitionen gelten für  $z > 0$ . Gamma-Funktionen sind Spezialfälle der Sigma-Funktionen. Wegen  $e^{-t} = \widehat{k}_{1/2}(t)$  gilt

$$\Gamma(z) = \Sigma_{1/2}(0, z), \quad (\text{G.1-4a})$$

$$\gamma(z, x) = \sigma_{1/2}(0, z, x), \quad (\text{G.1-4b})$$

$$\Gamma(z, x) = \Sigma_{1/2}(0, z, x). \quad (\text{G.1-4c})$$

Direkt aus der Definition folgt die Beziehung

$$\Sigma_{\nu}(A, z) = \sigma_{\nu}(A, z, x) + \Sigma_{\nu}(A, z, x). \quad (\text{G.1-5})$$

Außerdem sind die Sigma-Funktionen alle positiv, da die reduzierten Bessel-Funktionen diese Eigenschaft besitzen.

## G.2. Rekursionsformeln

Aus der Rekursionsformel (A.2-20) folgen sofort Rekursionsformeln für Sigma-Funktionen.

$$\Sigma_{\nu+1}(A, z) = \Sigma_{\nu-1}(A, z+2) + A^2 \Sigma_{\nu-1}(A, z) + 2\nu \Sigma_{\nu}(A, z), \quad (\text{G.2-1a})$$

$$\sigma_{\nu+1}(A, z, x) = \sigma_{\nu-1}(A, z+2, x) + A^2 \sigma_{\nu-1}(A, z, x) + 2\nu \sigma_{\nu}(A, z, x), \quad (\text{G.2-1b})$$

$$\Sigma_{\nu+1}(A, z, x) = \Sigma_{\nu-1}(A, z+2, x) + A^2 \Sigma_{\nu-1}(A, z, x) + 2\nu \Sigma_{\nu}(A, z, x). \quad (\text{G.2-1c})$$

Für positive  $\nu$  sollten diese Rekursionen in der angegebenen Form stabil sein, da rechter Hand jeweils nur positive Terme addiert werden. Diese Rekursionen verknüpfen Terme mit unterschiedlichen Werten von  $z$  und  $\nu$ . Die Rekursionen sind also zweidimensional. Anfangswerte muß man sich mit den im folgenden beschriebenen Verfahren verschaffen.

Eine weitere Rekursionsformel kann man mittels partieller Integration herleiten. Hierzu verwendet man Gl. (A.2-26) und erhält

$$\begin{aligned} \int_a^b t^{z-1} \widehat{k}_{\nu-1}(\sqrt{t^2 + A^2}) dt &= - \int_a^b t^{z-2} \frac{\partial}{\partial t} \widehat{k}_{\nu}(\sqrt{t^2 + A^2}) dt \\ &= (z-2) \int_a^b t^{z-3} \widehat{k}_{\nu}(\sqrt{t^2 + A^2}) dt - \left[ t^{z-2} \widehat{k}_{\nu}(\sqrt{t^2 + A^2}) \right]_a^b. \end{aligned} \quad (\text{G.2-2})$$

Spezialisiert man jetzt die Grenzen  $a$  und  $b$  entsprechend der Definition der Sigma-Funktionen, so folgen die drei für  $z > 2$  gültigen Formeln

$$\Sigma_{\nu-1}(A, z) = (z-2) \Sigma_{\nu}(A, z-2), \quad (\text{G.2-3a})$$

$$\sigma_{\nu-1}(A, z, x) = (z-2) \sigma_{\nu}(A, z-2, x) - x^{z-2} \widehat{k}_{\nu}(\sqrt{x^2 + A^2}), \quad (\text{G.2-3b})$$

$$\Sigma_{\nu-1}(A, z, x) = (z-2) \Sigma_{\nu}(A, z-2, x) + x^{z-2} \widehat{k}_{\nu}(\sqrt{x^2 + A^2}). \quad (\text{G.2-3c})$$

Dies sind zweidimensionale, für die unvollständigen Funktionen inhomogene Rekursionen, die wie die oben hergeleiteten homogenen Rekursionsformeln die Variablen  $\nu$  und  $z$  verknüpfen.

Für  $z = 2$  folgen aus Gl. (G.2-2) die drei Beziehungen

$$\Sigma_{\nu-1}(A, 2) = \widehat{k}_{\nu}(A), \quad (\text{G.2-4a})$$

$$\sigma_{\nu-1}(A, 2, x) = \widehat{k}_{\nu}(A) - \widehat{k}_{\nu}(\sqrt{x^2 + A^2}), \quad (\text{G.2-4b})$$

$$\Sigma_{\nu-1}(A, 2, x) = \widehat{k}_{\nu}(\sqrt{x^2 + A^2}). \quad (\text{G.2-4c})$$

Man kann nun die zweidimensionalen Rekursionsformeln miteinander verknüpfen. Man erhält dann eindimensionale Rekursionen in der Variablen  $\nu$ . Im Falle der unvollständigen Sigma-Funktionen sind diese Rekursionen inhomogen.

$$\Sigma_{\nu+1}(A, z) = (z + 2\nu) \Sigma_{\nu}(A, z) + A^2 \Sigma_{\nu-1}(A, z), \quad (\text{G.2-5a})$$

$$\sigma_{\nu+1}(A, z, x) = (z + 2\nu) \sigma_{\nu}(A, z, x) + A^2 \sigma_{\nu-1}(A, z, x) - x^z \widehat{k}_{\nu} \left( \sqrt{x^2 + A^2} \right), \quad (\text{G.2-5b})$$

$$\Sigma_{\nu+1}(A, z, x) = (z + 2\nu) \Sigma_{\nu}(A, z, x) + A^2 \Sigma_{\nu-1}(A, z, x) + x^z \widehat{k}_{\nu} \left( \sqrt{x^2 + A^2} \right). \quad (\text{G.2-5c})$$

Anhand der ersten Teilgleichung erhellt, daß  $\Sigma_{\nu}(A, z)$  die gleiche Rekursion erfüllt wie die Funktion  $\widehat{k}_{\nu+z/2}(A)$ . Diese Sigma-Funktion ist demnach zumindest als Linearkombination der beiden linear-unabhängigen Lösungen dieser Rekursion darstellbar.

Wir zeigen, daß sogar die folgende, sehr einfache Beziehung gilt

$$\Sigma_{\nu}(A, z) = 2^{z/2-1} \Gamma(z/2) \widehat{k}_{\nu+z/2}(A). \quad (\text{G.2-6})$$

Hierzu braucht man nur in der für  $a > 0$ ,  $\text{Re } c > 0$  und  $\text{Re } \beta > 0$  gültigen Beziehung (Prudnikov *et al.* 1986b, S. 346, Gl. 2.16.3.8.)

$$\int_a^{\infty} x^{1+\nu} (x^2 - a^2)^{\beta-1} K_{\nu}(cx) dx = 2^{\beta-1} a^{\beta+\nu} c^{-\beta} \Gamma(\beta) K_{\nu+\beta}(ac) \quad (\text{G.2-7})$$

die Ersetzungen  $a = 1$ ,  $c = A$  und  $\beta = z/2$  vorzunehmen und die Variablensubstitution  $Ax = \sqrt{t^2 + A^2}$  durchzuführen.

### G.3. Integraldarstellungen und Zusammenhang mit anderen speziellen Funktionen

Unter Verwendung der fundamentalen Darstellung (3.2-42) der reduzierten Bessel-Funktionen als Laplace-Transformierte einer Gauß-Funktion ergibt sich direkt aus der Definition der unvollständigen Sigma-Funktion die Darstellung

$$\sigma_{\nu}(A, z, x) = \left( \frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^x dt t^{z-1} \int_0^{\infty} ds (2s)^{\nu-1} e^{-(t^2+A^2)/(4s)-s}. \quad (\text{G.3-1})$$

Vertauschung der Integrationsreihenfolge und Verwendung von Gl. (4.2-3) zeigt, daß die unvollständige Sigma-Funktion als eindimensionales Integral über  $F_m$ -Funktionen geschrieben werden kann. Es gilt

$$\begin{aligned}\sigma_\nu(A, z, x) &= \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^\infty ds (2s)^{\nu-1} e^{-A^2/(4s)-s} \int_0^x dt t^{z-1} e^{-t^2/(4s)} \\ &= \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} x^z \int_0^\infty ds (2s)^{\nu-1} e^{-A^2/(4s)-s} F_{(z-1)/2}(x^2/(4s)).\end{aligned}\quad (\text{G.3-2})$$

Wegen (Shavitt 1963)

$$F_m(x) = \gamma(m + 1/2, x)/(2x^{m+1/2}) \quad (\text{G.3-3})$$

kann man die unvollständige Sigma-Funktion als Integral über unvollständige Gamma-Funktionen ausdrücken:

$$\sigma_\nu(A, z, x) = (2\pi)^{-1/2} 2^{z/2} \int_0^\infty ds (2s)^{\nu+z/2-1} e^{-A^2/(4s)-s} \gamma(z/2, x^2/(4s)). \quad (\text{G.3-4})$$

Außerdem folgt die Beziehung

$$\sigma_\nu(A, z, x) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} x^{2\nu+z} 2^{-\nu} \Gamma(z/2) T_{\nu+z/2, (z-1)/2}(A^2/x^2, x^2/4) \quad (\text{G.3-5})$$

der unvollständigen Sigma-Funktion zu den Hilfsfunktionen (Shavitt und Karplus 1965, S. 402, Gl. (18))

$$T_{\ell, m}(\sigma, \tau) = [\Gamma(m + 1/2)]^{-1} \int_0^\infty z^{m-\ell-1/2} F_m(z) \exp(-\sigma z - \tau/z) dz \quad (\text{G.3-6})$$

durch Vergleich mit der ersten der obigen Integraldarstellungen.

Eine weitere Integraldarstellung kann man unter Verwendung der Beziehung (ET1, S. 263, Gl. (25))

$$\gamma(z, x^2/q) = x^z \int_0^\infty t^{z/2-1} J_z(2xt^{1/2}) e^{-qt} dt \quad (\text{G.3-7})$$

erhalten. Es ergibt sich damit aus Gl. (G.3-4)

$$\begin{aligned}\sigma_\nu(A, z, x) &= x^{z/2} 2^{z/2-1} \int_0^\infty dt t^{z/4-1} J_{z/2}(2xt^{1/2})(1+4t)^{-\nu-z/2} \widehat{k}_{\nu+z/2}(A\sqrt{1+4t}) \\ &= x^{z/2} 2^{z/2-1} A^{2\nu+z} \int_0^\infty dt t^{z/4-1} J_{z/2}(2xt^{1/2}) \widehat{k}_{-\nu-z/2}(A\sqrt{1+4t}).\end{aligned}\quad (\text{G.3-8})$$

Setzt man hier  $t = u^2/4$ , so folgt

$$\begin{aligned}\sigma_\nu(A, z, x) &= x^{z/2} \int_0^\infty du u^{z/2-1} J_{z/2}(xu)(1+u^2)^{-\nu-z/2} \widehat{k}_{\nu+z/2}(A\sqrt{1+u^2}) \\ &= x^{z/2} A^{2\nu+z} \int_0^\infty du u^{z/2-1} J_{z/2}(xu) \widehat{k}_{-\nu-z/2}(A\sqrt{1+u^2}).\end{aligned}\quad (\text{G.3-9})$$

Dies kann man noch als Integral über sphärische Bessel-Funktionen aus Gl. (2.2-20a) schreiben. Man erhält für  $z = 2n + 1$

$$\begin{aligned}\sigma_\nu(A, 2m+1, x) &= \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} x^{n+1} \int_0^\infty du u^n j_n(xu)(1+u^2)^{-\nu-n-1/2} \widehat{k}_{\nu+n+1/2}(A\sqrt{1+u^2}) \\ &= \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} x^{n+1} A^{2\nu+2n+1} \int_0^\infty du u^n j_n(xu) \widehat{k}_{-\nu-n-1/2}(A\sqrt{1+u^2}).\end{aligned}\quad (\text{G.3-10})$$

Im Falle  $A = 0$  und  $\nu = n + 1/2$  folgt unter Verwendung der Darstellung (3.2-3c) folgender Zusammenhang zu den Gamma-Funktionen

$$\Sigma_{n+1/2}(0, z) = 2^n (1/2)_n \sum_{j=0}^n \frac{2^j (-n)_j}{j! (-2n)_j} \Gamma(j+z) = 2^n (1/2)_n \Gamma(z) {}_2F_1(-n, z; -2n; 2), \quad (\text{G.3-11a})$$

$$\sigma_{n+1/2}(0, z, x) = 2^n (1/2)_n \sum_{j=0}^n \frac{2^j (-n)_j}{j! (-2n)_j} \gamma(j+z, x), \quad (\text{G.3-11b})$$

$$\Sigma_{n+1/2}(0, z, x) = 2^n (1/2)_n \sum_{j=0}^n \frac{2^j (-n)_j}{j! (-2n)_j} \Gamma(j+z, x). \quad (\text{G.3-11c})$$

Diese Beziehungen stellen Verallgemeinerungen der Gleichungen (G.1-4) dar. Diese Darstellung sind auch für numerische Zwecke völlig befriedigend, da die Gamma-Funktionen rekursiv

berechnet werden können und die Koeffizienten der endlichen Summen jeweils positiv sind, so daß Rundungsfehler keine Rolle spielen dürften.

Für den Fall  $A = 0$  sind noch eine Reihe von Darstellungen bekannt. Es gilt (Prudnikov *et al.* 1986b, S. 47, Gl. 1.12.1.1)

$$\int x^\lambda K_\nu(x) dx = e^{-i\lambda\pi/2} (\lambda + \nu - 1) x K_\nu(x) s_{\lambda-1, \nu-1}(x e^{i\pi/2}) + e^{-i(\lambda+1)\pi/2} x K_{\nu-1}(x) s_{\lambda, \nu}(x e^{i\pi/2}). \quad (\text{G.3-12})$$

Hier sind die Lommel-Funktionen (Prudnikov *et al.* 1986b, S. 747)

$$s_{\mu, \nu}(x) = \frac{z^{\mu+1}}{(\mu - \nu + 1)(\mu + \nu + 1)} {}_1F_2\left(1; \frac{\mu - \nu + 3}{2}, \frac{\mu + \nu + 3}{2}; -\frac{z^2}{4}\right) \quad (\text{G.3-13})$$

verwendet worden. Wesentlich einfacher scheint die Verwendung der Beziehung (Prudnikov *et al.* 1986b, S. 47, Gl. 1.12.1.2)

$$\int_0^x x^\lambda K_\nu(x) dx = \frac{2^{\nu-1} \Gamma(\nu)}{\lambda - \nu + 1} x^{\lambda-\nu+1} {}_1F_2\left(\frac{\lambda - \nu + 1}{2}; 1 - \nu, \frac{\lambda - \nu + 3}{2}; \frac{x^2}{4}\right) + \frac{2^{-\nu-1} \Gamma(-\nu)}{\lambda + \nu + 1} x^{\lambda+\nu+1} {}_1F_2\left(\frac{\lambda + \nu + 1}{2}; 1 + \nu, \frac{\lambda + \nu + 3}{2}; \frac{x^2}{4}\right), \quad (\text{G.3-14})$$

die für  $\text{Re } \lambda > |\text{Re } \nu| - 1$  gültig ist, oder des Resultats (Prudnikov *et al.* 1986b, S. 48, Gl. 1.12.1.6)

$$\int_0^x x^n K_0(x) dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} K_0(x) {}_1F_2\left(1; \frac{n+1}{2}, \frac{n+3}{2}; \frac{x^2}{4}\right) + \frac{x^{n+2}}{(n+1)^2} K_1(x) {}_1F_2\left(1; \frac{n+3}{2}, \frac{n+3}{2}; \frac{x^2}{4}\right). \quad (\text{G.3-15})$$

Es folgen unter Verwendung der Substitutionen  $\lambda = z - 1 + \nu$  und  $n \rightarrow n - 1$  die Gleichung

$$\sigma_\nu(0, z, x) = (2/\pi)^{1/2} \frac{2^{\nu-1} \Gamma(\nu)}{z} x^z {}_1F_2\left(\frac{z}{2}; 1 - \nu, \frac{z+2}{2}; \frac{x^2}{4}\right) + (2/\pi)^{1/2} \frac{2^{-\nu-1} \Gamma(-\nu)}{z+2\nu} x^{z+2\nu} {}_1F_2\left(\frac{z+2\nu}{2}; 1 + \nu, \frac{z+2+2\nu}{2}; \frac{x^2}{4}\right), \quad (\text{G.3-16})$$

die für  $\text{Re } z + \text{Re } \nu > |\text{Re } \nu|$  gültig ist, aber für  $|\nu| \in \mathbb{N}_0$  aufgrund der Gamma-Funktionen Sorgfalt erfordert, und die Beziehung

$$\sigma_0(0, n, x) = \frac{x^n}{n} \hat{k}_0(x) {}_1F_2\left(1; \frac{n}{2}, \frac{n+2}{2}; \frac{x^2}{4}\right) + \frac{x^n}{n^2} \hat{k}_1(x) {}_1F_2\left(1; \frac{n+2}{2}, \frac{n+2}{2}; \frac{x^2}{4}\right). \quad (\text{G.3-17})$$

Diese Beziehungen kann man verwenden, um Anfangswerte für die auf  $A = 0$  spezialisierten Rekursionen zu berechnen.



## G.4. Reihenentwicklungen

Unter Verwendung der Reihendarstellung (MOS, S. 338)

$$\gamma(a, x) = e^{-x} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{x^{a+j}}{(a)_{j+1}} \quad (\text{G.4-1})$$

und der im letzten Abschnitt hergeleiteten Darstellung der unvollständigen Sigma-Funktion als Integral über unvollständige Gamma-Funktionen ergibt sich durch Vertauschung der Reihenfolge von Summation und Integration die Darstellung

$$\sigma_{\nu}(A, z, x) = 2^{-1} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{x^{z+2j}}{2^j (z/2)_{j+1}} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} ds (2s)^{\nu-j-1} e^{-(x^2+A^2)/(4s)-s}. \quad (\text{G.4-2})$$

Das Integral kann man jetzt mit Gl. (3.2-42) ausführen. Man erhält

$$\begin{aligned} \sigma_{\nu}(A, z, x) &= 2^{-1} x^z \sum_{j=0}^{\infty} \frac{x^{2j}}{2^j (z/2)_{j+1}} \hat{k}_{\nu-j}(\sqrt{x^2 + A^2}) \\ &= 2^{-1} x^z (x^2 + A^2)^{\nu} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(1 - A^2/(x^2 + A^2))^j}{2^j (z/2)_{j+1}} \hat{k}_{j-\nu}(\sqrt{x^2 + A^2}). \end{aligned} \quad (\text{G.4-3})$$

Die letzte Form der Gleichung zeigt deutlich eine Ähnlichkeit mit der zweiten Form (3.2-30) des Multiplikationstheorems der reduzierten Bessel-Funktionen. Die Reihe konvergiert für alle  $x$ . Dies sieht man schnell mit Hilfe des in Abschnitt 3.2.5 geschilderten Verfahrens über Majoranten ein. Eine genauere Analyse mittels dieses Verfahrens zeigt, daß die Konvergenzgeschwindigkeit ähnlich der Konvergenzgeschwindigkeit der hypergeometrischen Reihe  ${}_2F_1(1, 1; \nu + z/2 + 2; x^2/(x^2 + A^2))$  sein sollte. Für  $A \approx 0$  ist also langsame Konvergenz zu erwarten.

Man kann auch Multiplikationstheoreme der reduzierten Bessel-Funktionen zur Herleitung von Reihendarstellungen für unvollständige Sigma-Funktionen verwenden.

Dazu faktorisiert man das Argument der reduzierten Bessel-Funktion in der Definition der unvollständigen Sigma-Funktion  $\sigma_{\nu}(A, z, x)$  gemäß  $\sqrt{t^2 + A^2} = A\lambda$  mit  $\lambda = \sqrt{1 + t^2/A^2}$ . Ist  $A > x$ , so ist  $|1 - \lambda^2| < 1$  wegen  $0 < t < x$  sicher erfüllt. Beide Formen des Multiplikationstheorems konvergieren dann innerhalb des Integrationsintervalles gleichmäßig und absolut, so daß man die Reihenfolge von Integration und Summation vertauschen kann. Günstig ist die Verwendung der modifizierten Form (3.2-30) des Multiplikationstheorems. Man erhält

$$\sigma_{\nu}(A, z, x) = A^{2\nu} x^z \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-x^2/A^2)^j}{2^j j! (2j + z)} \hat{k}_{j-\nu}(A). \quad (\text{G.4-4})$$

Diese alternierende Reihe konvergiert für  $0 < x < A$ .

Analog kann man in der Definition der unvollständigen Sigma-Funktion  $\Sigma_\nu(A, z, x)$  das Argument der reduzierten Bessel-Funktion gemäß  $\sqrt{t^2 + A^2} = t\lambda$  mit  $\lambda = \sqrt{1 + A^2/t^2}$  faktorisieren. Ist  $x > A$ , so ist  $|1 - \lambda^2| < 1$  wegen  $x < t$  sicher erfüllt. Die Reihenfolge von Integration und Summation kann man also auch hier vertauschen. Günstiger ist wieder die Verwendung der modifizierten Form (3.2-30). Man erhält

$$\begin{aligned}\Sigma_\nu(A, z, x) &= \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-A^2)^j}{2^j j!} \int_x^{\infty} t^{2\nu-2j+z-1} \widehat{k}_{j-\nu}(t) dt \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-A^2)^j}{2^j j!} \int_x^{\infty} t^{z-1} \widehat{k}_{\nu-j}(t) dt = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-A^2)^j}{2^j j!} \Sigma_{\nu-j}(0, z, x).\end{aligned}\quad (\text{G.4-5})$$

Diese Reihe alterniert ebenfalls und konvergiert für  $0 < A < x$ . Denn wegen der Abschätzung

$$\begin{aligned}0 < \Sigma_{-\nu}(0, z, x) &= \int_x^{\infty} t^{z-1} \widehat{k}_{-\nu}(t) dt = \int_x^{\infty} t^{z-2\nu-1} \widehat{k}_\nu(t) dt \\ &< \int_x^{\infty} t^{z-2\nu-1} dt \widehat{k}_\nu(0) = \frac{x^{z-2\nu}}{2\nu - z} \widehat{k}_\nu(0),\end{aligned}\quad (\text{G.4-6})$$

die für  $2\nu - z > 0$  gültig ist, ist eine Majorante für genügend große  $j_0$  durch

$$\sum_{j=j_0}^{\infty} \frac{A^{2j} x^{z-2(j-\nu)}}{2^j j! (2j - 2\nu - z)} \widehat{k}_{j-\nu}(0) = (2\pi)^{-1/2} x^{z+2\nu} 2^{-\nu} \sum_{j=j_0}^{\infty} \frac{(A/x)^{2j} \Gamma(j-\nu)}{j! (2j - 2\nu - z)} \quad (\text{G.4-7})$$

gegeben. Diese Reihe konvergiert aber für  $0 < A < x$ . Für  $A = x$  konvergiert die Majorante auch noch, aber nur noch wie die Riemann'sche Zeta-Funktion (MOS, S. 19)  $\zeta(\nu + 2)$ . Man darf also erwarten, daß die Konvergenz der obigen Reihendarstellung für die unvollständige Sigma-Funktion für  $A \approx x$  relativ langsam wird.

## G.5. Asymptotische Entwicklung

Wir haben oben gesehen, daß man die unvollständige Sigma-Funktion als Integral über unvollständige Gamma-Funktionen schreiben kann. Für diese gibt es die asymptotische Entwicklung

$$\gamma(z, x) \sim \Gamma(z) - \Gamma(z) x^{z-1} e^{-x} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{x^j \Gamma(z-j)} \quad (\text{G.5-1})$$

für  $x \rightarrow \infty$ . Für positives, ganzzahliges  $z = n$  bricht diese Entwicklung aufgrund der Gamma-Funktion im Nenner ab. Man erhält dann die exakte Beziehung (vgl. Weniger 1982, S. 2206, Gl. (A3-9))

$$\gamma(n, x) = \Gamma(n) - \Gamma(n) x^{n-1} e^{-x} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{1}{x^j \Gamma(n-j)}. \quad (\text{G.5-2})$$

Daraus ergeben sich unter Verwendung der Gleichungen (3.2-42) und (G.3-4) zum einen die asymptotische Entwicklung

$$\begin{aligned} \sigma_\nu(A, z, x) &\sim 2^{z/2-1} \Gamma(z/2) \widehat{k}_{\nu+z/2}(A) \\ &- 2^{z/2-1} \Gamma(z/2) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(x^2/2)^{z/2-j-1}}{\Gamma(z/2-j)} \widehat{k}_{\nu+j+1}(\sqrt{x^2 + A^2}) \end{aligned} \quad (\text{G.5-3})$$

und andererseits für  $n \in \mathbb{N}$  die exakte Beziehung

$$\begin{aligned} \sigma_\nu(A, 2n, x) &= 2^{n-1} (n-1)! \widehat{k}_{\nu+n}(A) \\ &- 2^{n-1} \sum_{j=0}^{n-1} (-1)^j (1-n)_j (x^2/2)^{n-j-1} \widehat{k}_{\nu+j+1}(\sqrt{x^2 + A^2}). \end{aligned} \quad (\text{G.5-4})$$

## Literaturverzeichnis

- AGMON, S. (1982), *Lectures on Exponential Decay of Solutions of Second Order Elliptic Equations: Bounds on Eigenfunctions of N-Body Schrödinger Operators*, Princeton University Press, Princeton.
- AHLRICHS, R. (1974), *Theoret. Chim. Acta* **33**, 157.
- AHLRICHS, R., HOFFMANN-OSTENHOFF, M., HOFFMANN-OSTENHOFF, T., MORGAN III, J. D. (1981), *Phys. Rev. A* **23**, 2106.
- ÁLVAREZ COLLADO, J. R., FERNÁNDEZ RICO, J., LÓPEZ, R., PANIAGUA, M., RAMIREZ, G. (1989), *Comput. Phys. Commun.* **52**, 323.
- ANTOLOVIĆ, D., DELHALLE, J. (1980), *Phys. Rev. A* **21**, 1815.
- ARFKEN, G. (1970), *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press, New York.
- AVERY, J., COOK, M. (1974), *Theoret. Chim. Acta* **35**, 99.
- BAYMAN, B. F. (1978), *J. Math. Phys.* **19**, 2558.
- BHATTACHARYA, A. K., DHABAL, S. C. (1986), *J. Chem. Phys.* **84**, 1598.
- BIEDENHARN, L. C., LOUCK, J. D. (1981), *Angular Momentum in Quantum Physics*, Addison Wesley, Reading, Massachusetts.
- BONHAM, R. A., PEACHER, J. L., COX, JR., H. L. (1964), *J. Chem. Phys.* **40**, 3083.
- BORN, M., OPPENHEIMER, J. R. (1927), *Ann. Physik* **84**, 457.
- BOWERS, M. J. T. (1974), *J. Chem. Phys.* **60**, 3705.
- BOYD, J. P. (1987), *J. Sci. Comput.* **20**, 99.
- BOYD, J. P. (1988), *J. Sci. Comput.* **21**, 109.
- BOYS, S. F. (1950), *Proc. Roy. Soc. (London)* **A200**, 542.
- BRANDERS, M., PIESSENS, R. (1975), *J. Comput. Appl. Math.* **1**, 55.
- BRASS, H. (1977), *Quadraturverfahren*, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen.
- BROWNE, J. C. (1971), *Adv. At. Mol. Phys.* **7**, 47.
- BUCHHOLZ, H. (1969), *The Confluent Hypergeometric Function*, Springer-Verlag, Berlin.
- CAMPBELL, J. B. (1980), *ACM Trans. Math. Software* **6**, 581.
- CAMPBELL, J. B. (1981), *Comput. Phys. Commun.* **24**, 97.
- ČÁRSKY, P., URBAN, M. (1980), *Ab initio Calculations*, Springer, Berlin.
- CLEMENTI, E. (1972), *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **69**, 2942.
- CLENSHAW, C. W., CURTIS, A. R. (1960), *Numer. Math.* **2**, 197.
- CONDON, E. U., ODABASI, H. (1980), *Atomic Structure*, Cambridge University Press, Cambridge.
- CONDON, E. U., SHORTLEY, G. H. (1970), *The Theory of Atomic Spectra*, At the University Press, Cambridge.
- CONWAY, J. B. (1978), *Functions of One Complex Variable*, Springer, New York.
- DAVIDSON, E. R. (1977), in *Algorithms for Chemical Calculations* (Christoffersen, R. E., Hrsg.) ACS Symposium Series **46**, American Chemical Society, Washington, D. C., S.

21.

- DE DONCKER, E., PIESSENS, R. (1976), *Computing* **17**, 275.
- DUPUIS, M., RYS, J., KING, H. F. (1976), *J. Chem. Phys.* **65**, 111.
- DYCZMONIS, V. (1973), *Theoret. Chim. Acta* **28**, 307.
- EDWARDS, S. A., GOTTLIEB, H. P. W., DODRELL, D. M. (1979), *Mol. Phys.* **38**, 1147.
- ENGELS, H. (1980), *Numerical Quadrature and Cubature*, Academic Press, London.
- EXTON, H. (1976), *Multiple Hypergeometric Functions and Applications*, John Wiley, New York.
- FERNÁNDEZ RICO, J., LÓPEZ, R. (1986), *J. Chem. Phys.* **85**, 5890.
- FERNÁNDEZ RICO, J., LÓPEZ, R., RAMÍREZ, G. (1988), *J. Comp. Chem.* **9**, 790.
- FERNÁNDEZ RICO, J., LÓPEZ, R., RAMÍREZ, G. (1989a), *J. Comp. Chem.* **10**, 869.
- FERNÁNDEZ RICO, J., LÓPEZ, R., RAMÍREZ, G. (1989b), *J. Chem. Phys.* **91**, 4204.
- FERNÁNDEZ RICO, J., LÓPEZ, R., RAMÍREZ, G. (1989c), *J. Chem. Phys.* **91**, 4212.
- FERNÁNDEZ RICO, J., LÓPEZ, R., RAMÍREZ, G. (1990), *Int. J. Quantum Chem.* **37**, 69.
- FEYNMAN, R. P. (1949), *Phys. Rev.* **76**, 769.
- FIECK, G. (1980), *Theoret. Chim. Acta* **54**, 323.
- FILTER, E., STEINBORN, E. O. (1978a), *J. Math. Phys.* **19**, 79.
- FILTER, E., STEINBORN, E. O. (1978b), *Phys. Rev. A* **18**, 1.
- FILTER, E., STEINBORN, E. O. (1980), *J. Math. Phys.* **21**, 2725.
- FOCK, W. (1930), *Z. Physik* **61**, 126.
- GAUNT, A. (1929), *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **228**, 192.
- GEL'FAND, I. M., SHILOV, G. E. (1964), *Generalized Functions I, Properties and Operations*, Academic Press, New York.
- GELLER, M. (1962), *J. Chem. Phys.* **36**, 2424.
- GELLER, M. (1963), *J. Chem. Phys.* **39**, 853.
- GELLER, M., GRIFFITH, R. W. (1964), *J. Chem. Phys.* **40**, 2309.
- GRAWEIT, G. (1977), *Quantenmechanik*, Akademische Verlagsgesellschaft, Wiesbaden.
- GRAOVAC, A., KOVAČEVIĆ, K., MAKSIĆ, Z. B., VESELI, A. (1980), *Int. J. Quantum Chem.* **17**, 747.
- GRAOVAC, A., MONKHORST, H. J., ZIVKOVIC, T. (1973), *Int. J. Quantum Chem.* **7**, 233.
- GROSSWALD, E. (1978), *Bessel Polynomials*, Springer, Berlin.
- GROTENDORST, J. (1985), *Berechnung der Mehrzentren-Molekülintegrale mit exponenti-alarartigen Basisfunktionen durch systematische Anwendung der Fourier-Transformationsmethode*, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Regensburg.
- GROTENDORST, J., STEINBORN, E. O. (1985), *J. Comput. Phys.* **61**, 195.
- GROTENDORST, J., STEINBORN, E. O. (1986), *J. Chem. Phys.* **84**, 5617.
- GROTENDORST, J., STEINBORN, E. O. (1988), *Phys. Rev. A* **38**, 3857.

- GROTENDORST, J., WENIGER, E. J., STEINBORN, E. O. (1986), *Phys. Rev. A* **33**, 3706.
- GUIDOTTI, G., ARRIGHINI, G. P., MARINELLI, F. (1979), *Theoret. Chim. Acta* **53**, 165.
- HARRIS, F. E. (1969), *J. Chem. Phys.* **51**, 4770.
- HARRIS, F. E., MICHELS, H. H. (1967), *Adv. Chem. Phys.* **13**, 205.
- HARTREE, R. D. (1928), *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89.
- HAUTOT, A. (1982), *J. Comput. Phys.* **47**, 477.
- HEHRE, W. J., RADOM, L., SCHLEYER, P. v. R., POPL, J. A. (1986), *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York.
- HENNEKER, W. H., CADE, P. E. (1968), *Chem. Phys. Lett.* **2**, 575.
- HILL, R. N. (1985), *J. Chem. Phys.* **83**, 1173.
- HOBSON, E. W. (1965), *The Theory of Spherical and Ellipsoidal Harmonics*, Chelsea, New York.
- HOMEIER, H. H. H., STEINBORN, E. O. (1990a), *J. Comput. Phys.* **87**, 61.
- HOMEIER, H. H. H., STEINBORN, E. O. (1990b), *Improved Quadrature Methods for Three-center Nuclear Attraction Integrals with Exponential-type Basis Functions*, Preprint, Universität Regensburg; *Int. J. Quantum Chem.*, im Druck.
- HURLEY, A. C. (1976), *Introduction to the Electron Theory of Small Molecules*, Academic Press, London.
- HUZINAGA, S. (1967), *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **40**, 52.
- IBM (1988a), *VS FORTRAN Version 2, Language and Library Reference, Release 3*, International Business Machines Corporation.
- IBM (1988b), *VS FORTRAN Version 2, Programming Guide, Release 3*, International Business Machines Corporation.
- IMSL (1980), *The IMSL Library*, ed. 8, International Mathematical and Statistical Libraries, Houston.
- IRI, M., MORIGUTI, S., TAKASAWA, Y. (1970), *RIMS Kokyuroku Kyoto Univ.* **91**, 82.
- JOACHAIN, C. J. (1975), *Quantum Collision Theory*, North-Holland, Amsterdam.
- JUDD, B. R. (1975), *Angular Momentum Theory for Diatomic Molecules*, Academic Press, New York.
- JUNKER, B. R. (1980), *J. Phys. B* **13**, 1049.
- JUNKER, B. R. (1981), *Comput. Phys. Commun.* **23**, 377.
- KAJISER, P., SMITH, JR., V. H. (1977), *Adv. Quantum Chem.* **10**, 37.
- KATO, T. (1957), *Commun. Pure Appl. Math.* **10**, 151.
- KERN, C. W., KARPLUS, M. (1965), *J. Chem. Phys.* **43**, 415.
- KIKUCHI, R. (1954), *J. Chem. Phys.* **22**, 148.
- KLAHN, B., BINGEL, W. A. (1977a), *Theoret. Chim. Acta* **44**, 9.

- KLAHN, B., BINGEL, W. A. (1977b), *Theoret. Chim. Acta* **44**, 27.
- KLAHN, B., MORGAN III, J. D. (1984), *J. Chem. Phys.* **81**, 410.
- KLOPPER, W., KUTZELNIGG, W. (1986), *J. Mol. Struct.* **135**, 339.
- KOSTROUN, V. O. (1980), *Nucl. Inst. Meth.* **172**, 371.
- KRANZ, H. H., STEINBORN, E. O. (1982), *Phys. Rev. A* **25**, 66.
- KRONROD, A. S. (1965), *Nodes and Weights of Quadrature Formulas*, Consultants Bureau, New York.
- KUTZELNIGG, W. (1988), *J. Mol. Struct. (Theochem)* **181**, 33.
- LINDNER, A. (1984), *Drehimpulse in der Quantenmechanik*, Teubner, Stuttgart.
- LUKE, Y. L. (1971), *Math. Comp.* **25**, 323.
- LUKE, Y. L. (1975), *Mathematical Functions and Their Approximations*, Academic Press, New York.
- LUKE, Y. L. (1977), *Algorithms for the Computation of Mathematical Functions*, Academic Press, New York.
- LYNESS, J. N. (1977), in *The State of the Art in Numerical Analysis* (Jacobs, D., Hrg.) Academic Press, London, S. 535.
- LYNESS, J. N. (1983), *SIAM Rev.* **25**, 63.
- MESSIAH, A. (1961), *Quantum Mechanics*, North-Holland, Amsterdam.
- MORGAN III, J. D. (1989), in *Numerical Determination of the Electronic Structure of Atoms*, NATO ASI Series C, Vol. 271 (Defranceschi, M., Delhalle, J., Hrsg.) Kluwer Academic Publishers, S. 49.
- MORI, M. (1978), *Publ. RIMS, Kyoto Univ.* **14**, 713.
- MORSE, P. M., FESHBACH, H. (1953), *Methods of Theoretical Physics*, McGraw-Hill, New York.
- NAG (1983), *The NAG Library*, Mark 10, Numerical Analysis Group, NAG Central Office, Oxford.
- NEWBIERY, A. C. R. (1969), *Math. Comp.* **23**, 173.
- NIUKKANEN, A. W. (1983), *J. Math. Phys.* **24**, 1989.
- NIUKKANEN, A. W. (1984a), *J. Math. Phys.* **25**, 698.
- NIUKKANEN, A. W. (1984b), *Int. J. Quantum Chem.* **25**, 941.
- NOVOSADOV, B. K. (1988), in *Theory and Methods of Calculation of Molecular Spectra* (Gribov, L. A., Orville-Thomas, W. J.) Wiley, Chichester, S. 596.
- OLVER, F. W. J. (1974), *Asymptotics and Special Functions*, Academic Press, New York.
- PARR, R. G. (1969), *The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*, Benjamin, New York.
- PARTRIDGE III, H. (1978), *The Geminal Model and the Fourier Transform Method for the Evaluation of Multicenter Slater Integrals*, Ph. D. thesis, Department of Chemistry,

Indiana University, Bloomington.

- PESCHL, E. (1967), *Funktionentheorie I*, Bibliographisches Institut, Mannheim.
- PIESSENS, R., BRANDERS, M. (1975), *J. Comput. Appl. Math.* **1**, 153.
- PIESSENS, R., DE DONCKER, E., ÜBERHUBER, C., KAHANER, D. (1983),  
*QUADPACK, A Quadrature Subroutine Package*, Series in Computational Math 1,  
Springer, Berlin.
- PROSSER, F. P., BLANCHARD, C. H. (1962), *J. Chem. Phys.* **36**, 1112.
- PRUDNIKOV, A. P., BRYCHKOV, YU. A., MARICHEV, O. I. (1986a), *Integrals and Series, Volume 1: Elementary Functions*, Gordon and Breach, New York.
- PRUDNIKOV, A. P., BRYCHKOV, YU. A., MARICHEV, O. I. (1986b), *Integrals and Series, Volume 2: Special Functions*, Gordon and Breach, New York.
- ROBERTS, P. J. (1966), *Proc. Phys. Soc.* **89**, 63.
- ROOTHAAN, C. C. J. (1951), *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69.
- ROSE, M. E. (1955), *Multipole Fields*, Wiley, New York.
- ROTENBERG, M. (1970), *Adv. Atom. Mol. Phys.* **6**, 233.
- ROWE, E. G. (1978), *J. Math. Phys.* **19**, 1962.
- SANTOS, F. D. (1973), *Nucl. Phys. A* **212**, 341.
- SAUNDERS, V. R. (1975), in *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics* (Diercksen, G. H. F., Sutcliffe, B. T., Veillard, A., Hrsg.) Reidel, Dordrecht, S. 347.
- SAUNDERS, V. R. (1983), in *Methods in Computational Molecular Physics 2* (Diercksen, G. H. F., Wilson, S., Hrsg.) Reidel, Dordrecht, S. 1.
- SCHOLZ, M., KÖHLER, H.-J. (1981), *Quantenchemische Näherungsverfahren und ihre Anwendung in der organischen Chemie*, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg.
- SCHULTEN, K., GORDON, R. G. (1976), *Comput. Phys. Commun.* **11**, 269.
- SCHWARTZ, C. (1963), in *Methods in Computational Physics 2* (Alder, B., Fernbach, S., Rotenberg, M., Hrsg.) Academic Press, New York, S. 241.
- SHAKESHAFT, R. (1970), *J. Comput. Phys.* **5**, 345.
- SHAVITT, I. (1963), in *Methods in Computational Physics 2* (Alder, B., Fernbach, S., Rotenberg, M., Hrsg.) Academic Press, New York, S. 1.
- SHAVITT, I., KARPLUS, M. (1962), *J. Chem. Phys.* **36**, 550.
- SHAVITT, I., KARPLUS, M. (1963), *J. Chem. Phys.* **38**, 1256.
- SHAVITT, I., KARPLUS, M. (1965), *J. Chem. Phys.* **43**, 398.
- SHULL, H., LÖWDIN, P.-O. (1955), *J. Chem. Phys.* **23**, 1362.
- SILVER, B. L. (1976), *Irreducible Tensor Methods*, Academic Press, New York.
- SILVERSTONE, H. J. (1966), *J. Chem. Phys.* **45**, 4337.
- SILVERSTONE, H. J. (1967a), *J. Chem. Phys.* **46**, 4368.



- SILVERSTONE, H. J. (1967b), J. Chem. Phys. **47**, 537.
- SILVERSTONE, H. J. (1968a), J. Chem. Phys. **48**, 4098.
- SILVERSTONE, H. J. (1968b), J. Chem. Phys. **48**, 4106.
- SILVERSTONE, H. J., KAY, K. G. (1968), J. Chem. Phys. **48**, 4108.
- SILVERSTONE, H. J., MOATS, R. K. (1977), Phys. Rev. A **16**, 1731.
- SLATER, J. C. (1929), Phys. Rev. **34**, 1293.
- SLATER, J. C. (1930), Phys. Rev. **36**, 57.
- SMEYERS, Y. G. (1966), Theoret. Chim. Acta **4**, 452.
- STEINBOERN, E. O. (1973), Adv. Quantum Chem. **7**, 83.
- STEINBOERN, E. O. (1974), Theoret. Chim. Acta **34**, 251.
- STEINBOERN, E. O. (1982), in *ETO Multicenter Molecular Integrals* (Weatherford, C. A., Jones, H. W., Hrsg.) Reidel, Dordrecht.
- STEINBOERN, E. O. (1983), in *Methods in Computational Molecular Physics 2* (Diercksen, G. H. F., Wilson, S., Hrsg.) Reidel, Dordrecht, S. 37.
- STEINBOERN, E. O. (1989), Studies in Phys. and Theor. Chem. **63**, 469,  
Proc. MATH/CHEM/COMP 1988 (Graovac, A., Hrsg.) Elsevier, Amsterdam.
- STEINBOERN, E. O., FILTER, E. (1975a), Theoret. Chim. Acta **38**, 247.
- STEINBOERN, E. O., FILTER, E. (1975b), Theoret. Chim. Acta **38**, 261.
- STEINBOERN, E. O., FILTER, E. (1975c), Theoret. Chim. Acta **38**, 273.
- STEINBOERN, E. O., FILTER, E. (1975d), Int. J. Quantum Chem. Symp. **9**, 435.
- STEINBOERN, E. O., FILTER, E. (1979), Theoret. Chim. Acta **52**, 189.
- STEINBOERN, E. O., FILTER, E. (1980), Int. J. Quantum Chem. **18**, 219.
- STEINBOERN, E. O., HOMEIER, H. H. H. (1990), *Möbius-Type Quadrature of Electron Repulsion Integrals with B Functions*, Preprint, Universität Regensburg; Int. J. Quantum Chem. Symp., im Druck.
- STEINBOERN, E. O., RUEDENBERG, K. (1972), Int. J. Quantum Chem. **6**, 413.
- STEINBOERN, E. O., RUEDENBERG, K. (1973), Adv. Quantum Chem. **7**, 1.
- STEINBOERN, E. O., WENIGER, E. J. (1977), Int. J. Quantum Chem. Symp. **11**, 509.
- STEINBOERN, E. O., WENIGER, E. J. (1978), Int. J. Quantum Chem. Symp. **12**, 103.
- STOER, J. (1983), *Einführung in die Numerische Mathematik I*, Springer, Berlin.
- STOER, J., BULIRSCH, R. (1978), *Einführung in die Numerische Mathematik II*, Springer, Berlin.
- STUART, S. N. (1981), J. Austral. Math. Soc. Ser. B **22**, 368.
- TAKAHASHI, H., MORI, M. (1973), Numer. Math. **21**, 206.
- TAKAHASHI, H., MORI, M. (1974), Publ. RIMS, Kyoto Univ. **9**, 721.
- TALMAN, J. D. (1984), J. Chem. Phys. **80**, 2000.
- TEMME, N. M. (1975), J. Comput. Phys. **19**, 324.

- THOMPSON, I. J., BARNETT, A. R. (1987), *Comput. Phys. Commun.* **47**, 245.
- TODD, H. D., DAIKER, K. C., CLONEY, S. J., MOATS, R. K., SILVERSTONE, H. J. (1982), in *ETO Multicenter Molecular Integrals* (Weatherford, C. A., Jones, H. W., Hrsg.) Reidel, Dordrecht.
- TODD, H. D., KAY, K. G., SILVERSTONE, H. J. (1970), *J. Chem. Phys.* **53**, 3951.
- TRIVEDI, H. P., STEINBORN, E. O. (1982), *Phys. Rev. A* **25**, 113.
- TRIVEDI, H. P., STEINBORN, E. O. (1983), *Phys. Rev. A* **27**, 670.
- WATSON, G. N. (1944), *A Treatise on the Theory of Bessel Functions*, At the University Press, Cambridge.
- WEATHERFORD, C. A., JONES, H. W. (HRSG.) (1982), *ETO Multicenter Molecular Integrals*, Reidel, Dordrecht.
- WEISSBLUTH, M. (1978), *Atoms and Molecules*, Academic Press, New York.
- WENIGER, E. J. (1982), *Reduzierte Bessel-Funktionen als LCAO-Basisatz. Analytische und numerische Untersuchungen*, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Regensburg.
- WENIGER, E. J. (1985), *J. Math. Phys.* **26**, 276.
- WENIGER, E. J., ČÍŽEK, J. (1989), *Rational Approximations for the Modified Bessel Function of the Second Kind*, Preprint; *Comput. Phys. Commun.*, eingereicht.
- WENIGER, E. J., GROTENDORST, J., STEINBORN, E. O. (1986a), *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **19**, 181.
- WENIGER, E. J., GROTENDORST, J., STEINBORN, E. O. (1986b), *Phys. Rev. A* **33**, 3688.
- WENIGER, E. J., STEINBORN, E. O. (1982), *Comput. Phys. Commun.* **25**, 149.
- WENIGER, E. J., STEINBORN, E. O. (1983a), *J. Chem. Phys.* **78**, 6121.
- WENIGER, E. J., STEINBORN, E. O. (1983b), *Phys. Rev. A* **28**, 2026.
- WENIGER, E. J., STEINBORN, E. O. (1983c), *J. Math. Phys.* **24**, 2553.
- WENIGER, E. J., STEINBORN, E. O. (1984), *Phys. Rev. A* **29**, 2268.
- WENIGER, E. J., STEINBORN, E. O. (1985a), *J. Math. Phys.* **26**, 276.
- WENIGER, E. J., STEINBORN, E. O. (1985b), *J. Math. Phys.* **26**, 664.
- WENIGER, E. J., STEINBORN, E. O. (1988), *Theoret. Chim. Acta* **73**, 323.
- WENIGER, E. J., STEINBORN, E. O. (1989a), *J. Math. Phys.* **30**, 774.
- WENIGER, E. J., STEINBORN, E. O. (1989b), in *Numerical Determination of the Electronic Structure of Atoms* (Defranceschi, M., Delhalle, J., Hrsg.) Kluwer Academic Publishers, S. 341.
- WIMP, J. (1981), *Sequence Transformations and Their Applications*, Academic Press, New York.
- WIMP, J. (1984), *Computation with recurrence relations*, Pitman, Boston.

---

WYNN, P. (1956), Math. Comp. **10**, 91.

